Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

*MATHEMATIK*

# NOCHMALS ÜBER BROWNSCHE BEWEGUNG EINES ACHSENSYMMETRISCHEN TEILCHENS

Von G. A. KRUTKOW, korrespondierendem Mitglied der Akademie, und I. I. DINER

In zwei Notizen, die in dieser Zeitschrift erschienen sind, hat der eine von uns die Lösung der folgenden Aufgabe gegeben: es sei ein achsensymmetrisches Teilchen gegeben (axiales Trägheitsmoment $C$, aequatorielles $A$), es seien für $t = 0$ die Komponenten seiner Winkelgeschwindigkeit nach den Hauptachsen gleich $p_0$, $q_0$, $r_0$; gesucht wird die Wahrscheinlichkeit, dass im Augenblick $t$ diese Komponenten im Intervall $(p, p+dp; q, q+dq; r, r+dr)$ liegen. Bezeichnet man diese Wahrscheinlichkeit durch $(dp, dq, dr)$, so hat man (1):

$$(dp,\ dq,\ dr) = \frac{a}{\pi\Theta_1}\left(\frac{b}{\pi\Theta_2}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{a}{\Theta_1}(\omega^2 + e^{-2kt}\omega_0^2) - \right.$$
$$\left. - \frac{b}{\Theta_2}(r - r_0 e^{-lt})^2\right] \cdot \sum \cdot\ dpdqdr, \qquad \text{(I)}$$

wo $\Sigma$ die Reihe

$$\sum = I_0\left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1}\omega_0\omega\right) + 2\sum_{m=1}^{\infty} I_m\left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1}\omega_0\omega\right) e^{-\lambda m^2} \cos\ m\mu \qquad \text{(II)}$$

bezeichnet. Hier ist $a = NA/2RT$, $b = NC/2RT$, $T$ — die Temperatur und $R/N$ — die Boltzmannsche Konstante; $\Theta_1 = 1 - e^{-2kt}$, $\Theta_2 = 1 - e^{-2lt}$ $\left(k = \frac{\varkappa}{A}\right.$, $\left. l = \frac{\varkappa}{C}\right.$, $\varkappa$ — der Koeffizient in dem Widerstandsmoment$)$, $\omega_0^2 = p_0^2 + q_0^2$, $\omega^2 = p^2 + q^2$; ferner:

$$\left.\begin{aligned} \mu &= \frac{\alpha}{l}\left[r_0(1 - e^{-lt}) + \frac{1 - e^{-lt}}{1 + e^{-lt}}(r - r_0 e^{-lt})\right] - \varepsilon, \\ \lambda &= \frac{\alpha^2}{2bl^2}\left[lt - 2\frac{1 - e^{-lt}}{1 + e^{-lt}}\right], \\ \alpha &= \frac{C - A}{A}, \quad \varepsilon = \operatorname{arc\,tg}\frac{qp_0 - pq_0}{pp_0 + qq_0} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III)}$$

und endlich bezeichnet $I_m$ die Besselsche Funktion von rein imaginärem Argument. Die Fälle $t \to \infty$ und $\omega_0 = 0$ wurden schon in den zitierten Notizen betrachtet. Hier wollen wir Formeln für eine Reihe andrer Fälle angeben. Wir gebrauchen weiter Bezeichnungen für die Wahrscheinlichkeiten, die dem schon gebrauchten Symbol $(dp,\ dq,\ dr)$ analog sind.

$$(dp,\ dq,\ dr)_{A=C} = \left(\frac{a}{\pi\Theta_1}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{a}{\Theta_1}\left\{(p - p_0e^{-kt})^2 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + (q - q_0e^{-kt})^2 + (r - r_0e^{-kt})^2\right\}\right] dp\,dq\,dr. \tag{1}$$

$$(dr) = \left(\frac{b}{\pi\Theta_2}\right)^{1/2} e^{-\frac{b}{\Theta_2}(r - r_0e^{-lt})^2} dr. \tag{2}$$

$$(d\omega,\ dr) = \frac{2a}{\Theta_1}\left(\frac{b}{\pi\Theta_2}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{a}{\Theta_1}(\omega^2 + e^{-2kt}\omega_0^2) - \right.$$
$$\left. - \frac{b}{\Theta_2}(r - r_0e^{-lt})^2\right] I_0\left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1}\omega_0\omega\right)\omega d\omega\, dr. \tag{3}$$

$$(d\omega) = \frac{2a}{\Theta_1} \exp\left[-\frac{a}{\Theta_1}(\omega^2 + e^{-2kt}\omega_0^2)\right] I_0\left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1}\omega_0\omega\right)\omega d\omega. \tag{4}$$

$$(dp,\ dq) = \frac{a}{\pi\Theta_1} \exp\left[-\frac{a}{\Theta_1}(p^2 + q^2 + e^{-2kt}\omega_0^2)\right] \cdot \sum_{12} \cdot\ dpdq, \tag{5}$$

$$\sum_{12} = I_0\left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1}\omega_0\sqrt{p^2+q^2}\right) + 2\sum_{m=1}^{\infty} I_m\left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1}\omega_0\sqrt{p^2+q^2}\right)\cos m\mu_{12}\, e^{-\lambda_{12}m^2},$$

$$\mu_{12} = \frac{\alpha}{l}r_0(1 - e^{-lt}) - \varepsilon,\quad \lambda_{12} = \frac{\alpha^2}{2bl^2}\left|lt - \frac{1}{2}(3 - e^{-lt})(1 - e^{-lt})\right|.$$

$$(dx,\ dr) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{ab}{\Theta_1\Theta_2}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{a}{\Theta_1}\left(x^2 + \frac{1}{2}e^{-2kt}\omega_0^2\right) - \right.$$
$$\left. - \frac{b}{\Theta_2}(r - r_0e^{-lt})^2\right] \cdot \sum_1(\mu', \lambda)\, dxdr. \tag{6}$$

$$(dx) = \left(\frac{a}{\pi\Theta_1}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{a}{\Theta_1}\left(x^2 + \frac{1}{2}e^{-2kt}\omega_0^2\right)\right] \cdot \sum_1(\mu'', \lambda_{12}) \cdot dx. \tag{7}$$

Hier ist $x$ gleich $p$ oder $q$ und

$$\sum_1(\mu, \lambda) = I_0\left(-\frac{ae^{-2kt}}{2\Theta_1}\omega_0^2\right) I_0\left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1}\omega_0 x\right) +$$
$$+ 2\sum_{m=1}^{\infty} I_0\left(-\frac{ae^{-2kt}}{2\Theta_1}\omega_0^2\right) I_m\left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1}\omega_0 x\right)\cos m\mu\, e^{-\lambda m^2} +$$
$$+ 2\sum_{m=1}^{\infty} I_0\left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1}\omega_0 x\right) I_m\left(-\frac{ae^{-2kt}}{2\Theta_1}\omega_0^2\right)\cos 2m\mu\, e^{-4\lambda m^2} +$$
$$+ 4\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} I_m\left(-\frac{ae^{-2kt}}{2\Theta_1}\omega_0^2\right) I_n\left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1}\omega_0 x\right)\left\{\cos 2m\mu\cos n\mu\ \mathrm{ch}\, 4mn\lambda + \right.$$
$$\left. + \sin 2m\mu\sin n\mu\ \mathrm{sh}\, 4mn\lambda\right\} e^{-(4m^2+n^2)\lambda},$$

$$\mu' = \mu + \varepsilon + \begin{cases} \operatorname{arc\,tg} \frac{q_0}{p_0} & \text{für } x = p \\ \operatorname{arc\,tg} \frac{p_0}{q_0} & \text{für } x = q \end{cases}, \quad \lambda \text{ (s. III)}, \quad \lambda_{12} \text{ (s. 5)}$$

$$\mu'' = \mu_{12} + \varepsilon + \begin{cases} \operatorname{arc\,tg} \frac{q_0}{p_0} & \text{für } x = p, \\ \operatorname{arc\,tg} \frac{p_0}{q_0} & \text{für } x = q. \end{cases}$$

$$\vartheta = \operatorname{arc\,tg} \frac{\omega}{r}, \tag{8}$$

$$(d\vartheta) = \frac{ab^{1/2}}{\Theta_1 \Theta_2^{1/2}} \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{\left(\frac{a}{\Theta_1}\sin^2\vartheta + \frac{b}{\Theta_2}\cos^2\vartheta\right)^{3/2}} \exp\left[-\frac{a}{\Theta_1} e^{-2kt}\omega_0^2 - \right.$$

$$\left. - \frac{b}{\Theta_2} e^{-2lt} r_0^2 + h - \frac{1}{2}\right] \cdot \sum^*,$$

$$\sum^* = I_0(f)\left\{hI_0(g) + gI_1(g) + fI_2(g)\right\} +$$

$$+ \sum_{m=1}^{\infty} I_m(f)\left\{fI_{2m-2}(g) + gI_{2m-1}(g) + 2hI_{2m}(g) + gI_{2m+1}(g) + fI_{2m+2}(g)\right\},$$

$$f = \frac{a^2 e^{-2kt}\omega_0^2 \sin^2\vartheta}{2\Theta_1^2\left(\frac{a}{\Theta_1}\sin^2\vartheta + \frac{b}{\Theta_2}\cos^2\vartheta\right)}, \quad g = \frac{2abe^{-(k+l)t}\omega_0 r_0 \sin\vartheta\cos\vartheta}{\Theta_1\Theta_2\left(\frac{a}{\Theta_1}\sin^2\vartheta + \frac{b}{\Theta_2}\cos^2\vartheta\right)},$$

$$h = \frac{g^2}{8f} + f + \frac{1}{2} = \frac{\frac{a^2}{\Theta_1^2} e^{-2kt}\omega_0^2 \sin^2\vartheta + 2\frac{b^2}{\Theta_2^2} e^{-2lt} r_0^2 \cos^2\vartheta}{2\left(\frac{a}{\Theta_1}\sin^2\vartheta + \frac{b}{\Theta_2}\cos^2\vartheta\right)} + \frac{1}{2}.$$

Wie man leicht sieht, geben unsere Ausdrücke für $t \to \infty$ verschiedene Spezialfälle der Maxwellschen Verteilung. Z. B. hat man aus (8):

$$(d\vartheta)_\infty = \frac{ab^{1/2}}{(a\sin^2\vartheta + b\cos^2\vartheta)^{3/2}} \cdot \frac{1}{2}\sin\vartheta\, d\vartheta,$$

was für ein «sphärisches» Teilchen ($A = C$, $a = b$) den bekannten Ausdruck $\frac{1}{2}\sin\vartheta\, d\vartheta$ liefert.

Wir geben nun einige Erwartungswerte:

$$\left.\begin{aligned} \overline{r^2} &= \frac{\Theta_2}{2b} + r_0^2 e^{-2lt}, \\ \overline{p^2} = \overline{q^2} &= \frac{1}{2}\overline{\omega^2} = \frac{\Theta_1}{2a} + \frac{1}{2}\omega_0^2 e^{-2kt}, \\ \frac{1}{2}A\overline{\omega^2} + \frac{1}{2}C\overline{r^2} &= \frac{1}{2}\left(\frac{A\Theta_1}{a} + \frac{C\Theta_2}{2b}\right) + \frac{1}{2}\left(A\omega_0^2 e^{-2kt} + Cr_0^2 e^{-2lt}\right). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Für kleine $t$ liefert (I) den Ausdruck:

$$(dp,\ dq,\ dr) = \frac{ab^{1/2}}{kl^{1/2}} \frac{1}{(2\pi t)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{2t}\left\{\frac{a}{k}(p-p_0)^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{a}{k}(q-q_0)^2 + \frac{b}{l}(r-r_0)^2\right\}\right] \cdot dpdqdr. \qquad (10)$$

Staatsuniversität Leningrad,
Katheder für statistische Mechanik.

Eingegangen
d. 3. VIII. 1935.

ZITIERTE LITERATUR

[1] G. Krutkow, C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, v. III, № 3, p. 156; 1935, v. I, № 6, p. 369.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

*MATHÈMATIQUES*

# SUR UN PROBLÈME DE MINIMUM DANS LA THÉORIE DU NAVIRE

Par L. N. SRETENSKIJ

*(Présenté par S. A. Čaplygin, de l'Académie, le 21. VI. 1935).*

On se sert pour la détermination de la résistance ondulatoire $R$ d'un navire, qui se déplace avec une vitesse constante $c$ sur la surface de l'eau infiniment profonde, de la formule de Michell (Philosoph. Mag., XIII 1898):

$$R = \frac{16\pi\rho g^2}{c^4} \iint\limits_{(S)} dxdz \iint\limits_{(S)} F(x,z)F(\xi,\zeta)d\xi d\zeta \int\limits_1^\infty e^{\frac{g\lambda^2}{c^2}(z+\zeta)} \cos\frac{g(x-\xi)\lambda}{c^2} \cdot \frac{\lambda^2 d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}}. \quad (1)$$

Les intégrations doubles s'étendent sur le plan $(S)$ de la symétrie du navire, plan $XOZ$. La fonction $F(x, z)$ qui figure dans cette formule est déterminée à l'aide de l'équation de la surface du navire $y = \pm f(x, z)$ par la formule suivante:

$$F(x,z) = -\frac{c}{2\pi} \cdot \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (2)$$

Quelle forme faut-il donner au navire afin que sa résistance ondulatoire soit la plus petite?

Nous donnons la résolution de ce problème dans la supposition que la forme du domaine $(S)$ ainsi que le tonnage $V$ du navire soient donnés.

$$V = \frac{4\pi}{c}\rho \iint\limits_{(S)} x \cdot F(x,z)\,dxdz. \quad (3)$$

L'application ordinaire des règles du calcul des variations nous montre que la fonction $F(x, z)$, qui rend la valeur minimale à $R$, sous la condition subsidiaire (3), est la solution de l'équation intégrale

$$\iint\limits_{(S)} F(\xi,\zeta)\,d\xi d\zeta \int\limits_1^\infty e^{\frac{g\lambda^2}{c^2}(z+\zeta)} \cos\frac{g(x-\xi)\lambda}{c^2} \cdot \frac{\lambda^2 d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}} = \alpha x. \quad (4)$$

Le noyau $K(x, z, \xi, \zeta)$ de cette équation intégrale est positif. En effet, on peut transcrire la formule (1) sous cette forme:

$$R = \frac{16\pi\rho g^2}{c^4} \int\limits_1^\infty \frac{\lambda^2 d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}} \left\{ \left( \iint\limits_{(S)} e^{\frac{g\lambda^2}{c^2}z} \cos\frac{gx\lambda}{c^2} \cdot F(x,z)\,dx\,dz \right)^2 + \right.$$
$$\left. + \left( \iint\limits_{(S)} e^{\frac{g\lambda^2}{c^2}z} \sin\frac{gx\lambda}{c^2} F(x,z)\,dxdz \right)^2 \right\}.$$

Désignons par $\lambda_i$ et $\varphi_i(x, z)$ les nombres caractéristiques et les fonctions fondamentales du noyau $K(x, z, \xi, \zeta)$.

La série $\sum \frac{1}{\lambda_i}$ converge. Soit

$$x = \sum a_i \varphi_i(x,z)$$

le développement du second membre de l'équation (4). Dans le cas que la série $\sum a_i^2 \lambda_i^2$ est convergente on peut trouver une certaine fonction $F(x, z)$ de carré intégrable, vérifiant l'équation (4), si, d'ailleurs, le noyau $K$ est fermé. La série $\sum \frac{1}{\lambda_i}$ étant convergente, il est très peu probable que, pour le domaine choisi $(S)$, la série $\sum a_i^2 \lambda_i^2$ soit convergente.

Voici dans quelle position se trouve notre problème. Indiquons maintenant un cas particulier et important où la série $\sum a_i^2 \lambda_i^2$ ne converge pas.

Considérons un navire dont la submersion est profonde. Assimilons ce navire à un cylindre vertical. Nous supposerons que l'aire de la section droite de ce cylindre soit donnée. Nous aurons dans ce cas, pour la résistance $R$, la formule suivante:

$$R = 16\pi\rho \int_{-l}^{+l}\int_{-l}^{+l} F(x)\cdot F(\xi)\, dx\, d\xi \int_1^\infty \frac{\cos\frac{g(x-\xi)\lambda}{c^2}}{\lambda^2\sqrt{\lambda^2-1}}\, d\lambda,$$

$2l$ étant la longueur du navire. Le noyau $K(x-\xi)$ de l'équation intégrale correspondante peut être développé ici dans la série trigonométrique convergente:

$$K(x-\xi) = \int_1^\infty \frac{\cos\frac{g(x-\xi)\lambda}{c^2}}{\lambda^2\sqrt{\lambda^2-1}}\, d\lambda = \frac{\varkappa_0}{2l} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos\frac{n\pi}{l}x\cos\frac{n\pi}{l}\xi + \sin\frac{n\pi}{l}x\sin\frac{n\pi}{l}\xi}{l:\varkappa_n},$$

où $\varkappa_n$ sont certains nombres positifs.

Développons la variable indépendante $x$ en série trigonométrique:

$$x = \frac{2l}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}(-)^{n+1}\frac{\sin\frac{n\pi x}{l}}{n}.$$

La série $\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{\lambda_n}$ étant convergente, on peut en extraire une série partielle $\sum\frac{1}{\lambda_n}$, dont les termes vérifieraient l'inégalité $\lambda_{n'} > \text{const} : n'$.

Passons maintenant à la question de la convergence de la série $\sum_{n=1}^{\infty} a_n^2\,\lambda_n^2$ et nous verrons que

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n^2\lambda_n^2 > \sum a_{n'}^2\lambda_{n'}^2 > \text{const}\cdot\sum\frac{4l^3}{\pi^2 n'^2}\cdot n'^2.$$

La série $\sum_{n=1}^{\infty} a_n^2\,\lambda_n^2$ étant divergente, la question de la forme du navire la plus avantageuse ne peut être résolue, dans ce cas, à l'aide des fonctions de carré intégrable.

Nous aurions pu arriver à la même conclusion en prenant la fonction $F(x, z)$ sous la forme plus générale:

$$F(x, z) = \chi(x)\ \psi(z).$$

Manuscrit reçu le 21. VI. 1935.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

*HYDRAULIK*

# HODOGRAPH DES IDEALEN HYDRAULISCHEN GITTERS

Von P. A. WALTHER,

korrespondierendem Mitglied der Akademie

Nehmen wir ein hydraulisches Gitter und betrachten eine Menge $A$ von Strömungen einer idealen Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: 1) eine Strömung der Menge $A$ ist eben und hat eine ihrem Betrag und Richtung nach bestimmte Eintrittsgeschwindigkeit $W^-$; 2) dasselbe gilt auch für die Austrittsgeschwindigkeit $W^+$; 3) wenn die Abscisse* $x$ den Zuwachs $i$ (Schaufelabstand) erhält, so ändert sich die Strömungsgeschwindigkeit nicht; 4) sie hat ein Geschwindigkeitspotential und genügt der Kontinuitätsgleichung; 5) sie strömt tangential an den Konturen der Schaufeln vorbei und 6) besitzt sie Verzweigungspunkte an den hinteren Schaufelenden.

Eine solche Strömung ist vollkommen bestimmt, wenn wir ihre Eintrittsgeschwindigkeit kennen.

Wenn wir jetzt die in unserem vorigen Artikel (1) angeführten Berechnungen benutzen, so können wir die Hodographen für die Strömungsgeschwindigkeiten, einerseits, und für die Kräfte, welche an den Schaufeln wirken, anderseits, zeichnen. Auf diese Weise bekommen wir den Hodograph des idealen Gitters. Nur sind die resultierenden Kräfte jetzt mit den Auftriebskräften identisch, da in der idealen Flüssigkeitsströmung die Profilwiderstände verschwinden.

Die Strömungen der Menge $A$, deren Zirkulation um die Schaufeln gleich Null ist, wollen wir Nullströmungen nennen. Die Eintrittsgeschwindigkeiten dieser Nullströmung haben immer gleiche Richtung. Eine Strömung, deren Eintrittsgeschwindigkeit senkrecht der Richtung der Eintrittsgeschwindigkeit der Nullströmung ist, nennen wir eine Querströmung.

Mit diesen Definitionen bekommen wir leicht das Grundtheorem: *Eine beliebige Strömung, die zur Menge A gehört, können wir als eine Superposition zweier Strömungen, einer Nullströmung und einer Querströmung, darstellen.*

Dieses Theorem zusammen mit den bekannten Impulssätzen** ermöglicht uns nachher zu beweisen, dass

1) *die Kurven der Hodographen der Austritts- und der mittleren Geschwindigkeiten zwei Geraden sind, die durch denjeningen Punkt des Hodographen*

---

* Wir setzen voraus, dass die $x$-Achse die Richtung von einem Punkte einer Schaufel zu den korrespondierenden der übrigen Schaufeln hat.

** In diesem Falle hilft uns noch besser der Żukowskische Satz.

*der Eintrittsgeschwindigkeiten* gehen, welcher der Nullströmung entspricht;*

2) *der Hodograph der Kräfte eine Parabel ist, deren Achse senkrecht zur Geraden des Hodographen der mittleren Geschwindigkeiten gerichtet ist.*

Diese beiden Sätze zeigen uns, dass ein ideales hydraulisches Gitter einen Hodographen hat, dessen Struktur sehr gut zur Erklärung der Resultate passt, welche Dipl.-Ing. Ponomariov [1] durch rechnerische Untersuchung der topographischen Karte einer achsialen Turbine erhalten hat.

Institut fur Wasserkraftmaschinen.
Moskau.

Eingegangen
d. 27. VIII. 1935.

ZITIERTE LITERATUR

[1] P. A. Walther u. S. D. Ponomariov. C. R. Acad. Sci. URSS. II, № 5—6 (1935).

* Der Hodograph der Eintrittsgeschwindigkeiten ist auch eine Gerade, welche senkrecht zur Abscissenachse steht. Dies folgt daraus, dass wir bei der Normierung der Strömungen $W_{u1}=1$ setzen.

**Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS**
**1935. Volume III (VIII), № 6 (66)**

*PHYSIKS*

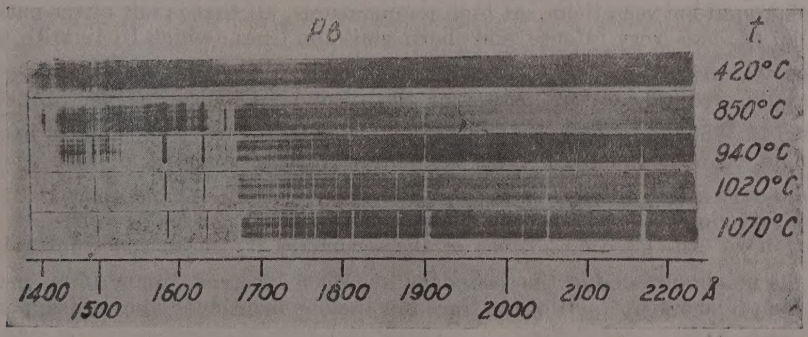
# THE ABSORPTION SPECTRUM OF LEAD VAPOUR IN SCHUMANN'S REGION

By N. V. KREMENEVSKIJ (KREMENEWSKY)

(*Communicated by D. S. Roždestvenskij, Member of the Academy, 5. VI. 1935*)

By means of an arrangement described in the previous papers dealing with the investigation of the absorption spectra of mercury and magnesium vapours (1), the absorption spectrum of lead vapour was investigated in the region from 2200 to 1350 Å.

As a source of a continuous spectrum a hydrogen tube was used. The light passed through the lead vapour and was focussed on the slit of a vacuum Hilger spectograph by a fluorite lens. An electrical furnace 90 cm long, heating the vessel containing the lead with an addition of helium at a pressure




of about 5 mm, enabled us to obtain a temperature of up to 1070°C, corresponding to the pressure of saturated lead vapour, 4.75 mm of mercury column. From the photogramm corresponding to the temperatures of 420, 850, 940, 1020 and 1070°C and shown in Fig. it is easy to obtain a sufficiently accurate idea of the development of the absorption spectrum with the increase of the lead vapour pressure.

In the region where $\lambda > 1670$ Å, sharp absorption lines are seen, which correspond to the series $6^3P_0—m^3D_1$ and $6^3P_0—m^3P_1$ of Pb I. At 1070°C, the series $6^3P_0—m^3D_1$ can be followed up to $m=27$, and the series $6^3P_0—m^3P_1$ up to $m=20$. A few lines of the series $6^3P_0—m^3P_1$ and some weak and diffuse bands are also to be observed at λλ 1907.2; 1707.2; 1689.6; and 1676.2 Å; the origin of these bands remains obscure. The Hg I line λ 1849.68 Å is also to be seen. At 800—850°C, beyond the series limit of Pb I (λ 1673 Å), a con-

tinuous absorption is to be observed, extending to about 1663 Å; further lies the part of the spectrum transmitted through the lead vapour with a diffuse red and a sharp violet edge (at λ 1660 Å); then comes another absorption region up to λ 1644 Å; in the shorter region, the more or less sharp absorption bands (lines?) are seen at λλ 1506.3, 1494, 1491, 1478, 1448.5, 1442.7, 1420, and 1402 Å, the intensest and the sharpest among them being the band at λ 1506.3; the region shorter than λ 1400 Å is wholly absorbed.

It is possible that part of the above absorption lines belong to the lead atoms and that their origin is analogous to that of the lines observed by Beutler (²) beyond the series limit of Cs, Hg, and other elements.

As the temperature increases, absorption regions appear at 1673—1668, 1651—1640, 1628—1614, 1565—1557, and at $\lambda < 1427$ Å; these regions become larger with a further temperature use. Together with this, are seen some lines of the secondary hydrogen spectrum and narrow regions of the continuous spectrum remaining free from absorption and appearing as very intense and peculiar groups. These groups lie about the following wave lengths:

The 1st group. The diffuse band at λ 1663—1660 Å, which at a temperature of lead vapour $t = 1070°$ assumes the appearance of a sharp emission line of a wave length of λ 1661.3 Å.

The 2nd group. Lines of the secondary hydrogen spectrum λλ 1636.48, 1635.34, 1634.12, 1633.75, and 1631.72 Å, with a strong continuous background between them. At high temperatures, all that is left of the entire group are two very intense and sharp emission lines, which fit in with the lines λλ 1634.12 and 1633.75 Å of the secondary hydrogen spectrum.

The 3rd group. Lines of the secondary hydrogen spectrum: λλ 1589. 11, 1587. 59, 1585. 70, and 1584.10 Å, with a strong continuous background between them. At high temperatures there remains of the whole group only a very intense emission band lying at 1586 Å and about 1.3 Å wide, its violet edge being the sharper one.

The 4th group. Lines of the secondary hydrogen spectrum lying in the neighbourhood of the secondary hydrogen spectrum line λ 1499. 75 Å; at high temperatures, all of the lines but the one mentioned above disappear.

At low temperatures, the secondary hydrogen spectrum line λ 1674.56 Å lying near the series limit of Pb I also becomes apparent.

At temperatures higher than 1000°C (see patterns at 1020° and 1070°C in Fig.), the whole region of the spectrum lying beyond the series limit of Pb I, appears to be an emission spectrum consisting of four strong lines. It ist just possible that these lines are true emission lines due to some kind of sensitized fluorescence of the molecular hydrogen which may have been present as an impurity in the absorption tube.

Spectroscopic Section
of the State Optical Institute.
Leningrad.

Received
5. VI. 1935.

REFERENCES

[1] N. Kremenewsky, ZS f. Phys., **71**, 792 (1931); Труды Государственного оптического института, X, **90** (1934). [2] H. Beutler, ZS f. Phys., **86**, 495, 710 (1933).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

*PHYSICAL CHEMISTRY*

# ON THE HETEROGENEOUS CATALYSIS THEORY

By P. D. DANKOV.

(*Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 10. V. 1935*)

I. The questions connected with the structure of the catalyzer and its activity offered essential difficulties in working out a theory of catalytic processes. In spite of arduous work, little had been achieved in this respect beyond mere qualitative approximations.

The theory which logically is the most acceptable, i. e. that of «spatial catalysis» put forward by Burke (1) and placed on a sound concrete basis by Balandin's (2) multiplet theory, had, however, failed to give any quantitative connection with experimental values. In the same way, my suggestion, as to the unquestionable existence of a maximum of catalytic activity (3) (given a definite degree of dispersion), determined by the magnitude of the area taken up by the reacting system of molecules, had until quite recently been devoid of quantitative theoretical justification, although we had, in one of our papers (4) established the fact of the existence of a maximum of activity within the range of particle sizes of about 40—50 Å.

The present paper contains a brief summary of a theoretical investigation carried out with a view to determining the influence of the extent of dispersion on the activity of a catalyst. As will be seen, the ratios obtained carry us far beyond the limits of dispersion problems and bid fair to make a valuable contribution towards the elaboration of a theory of catalysis.

The point of departure of the investigation that has led to the results stated herein was the definition: the catalytic activity of a single crystal is proportional to the number of such arrangements of the atoms of the crystal on its surface as are favourable to a given reacting system of molecules (5), i. e.

$$A = KS_c, \tag{1}$$

where $A$ is the activity of a single crystal, $S_c$ the number of favourable arrangements of atoms on the surface, $K$ a value that remains constant in the course of experiments determining the activity as influenced by dispersion. It may generally be written thus:

$$K = k \cdot \sigma_1^{\gamma_1} \sigma_2^{\gamma_2} \ldots e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{2}$$

where $k$ is the coefficient of proportionality depending on the size of the values; $\sigma_1$, $\sigma_2$,... are the fractions of the surface taken up by the molecules in a state of adsorption equilibrium, while $e^{-\frac{E}{RT}}$ is a known value expressing the influence of temperature on the velocity of the reaction.

The number of arrangements of surface atoms should depend on the magnitude of the area taken up by the reacting system of molecules; still, it is not equal, as might seem likely to be, to the ratio of the surface of a single crystal to the area of the reacting molecules. Owing to the regular structure of the crystalline surface, the number of such arrangements is far greater. A simple method enables us to find that number.

Let us consider a square scheme of square elements of an aggregate length $l$. Let the length of each element be $d$. Then, an area of several elements would correspond in our scheme to the area of the reacting system of molecules ($\mu^2$). In shifting the area $\mu^2$ in two directions at right angles to each other, the length of one $d$ at a time, we should easily find the total number of such arrangements to be $(l-\mu+1)^2=(l-m)^2$, where $m=\mu-d$.

In passing to the surface of a single crystal with edgelength $l$ and a distance $d$ between the surface streaks, we find that for the whole of the crystal

$$S_c=6(l-m)^2. \tag{3}$$

The activity equation may therefore be writien thus:

$$A=6K_1(l-m)^2, \tag{4}$$

and will hold good so long as the crystal remains small.

This expression is the fundamental equation of catalytic activity.

2. The Activity Equation for Small Crystals. If we now consider the sum total of crystals comprised in one cubic centimetre, we shall obtain, by multiplying the expression (4) by the figure $\frac{1}{l^3}=n^3$, the activity of one cubic centimetre of the catalyzer:

$A_{1cm^3}=6K(l-m)^2n^3$, or, substituting $\frac{1}{n}$ for $l$, we obtain:

$$A_{1cm^3}=6K(1-mn)^2n. \tag{5}$$

It is easy to find that, in addition to a minimum, if $l=m$, the expression gives maximum if $n_{max}=\frac{1}{3m}$, i. e. if $l_{max}=3m=3(\mu-d)$. This conclusion justifies our suggestion as to the existence of a maximum of catalytic activity.

A comparison of the equation obtained with experimental data gave good results. These results appear in the appended diagrams (Fig. 1 and 2), which show both the results of a work already published by us (4)* and the values calculated from equation (5) for cases, of hydrogenation of ethylene and those of the combination of hydrogen and oxygen on platinum black. In selecting a value for $m$, we were guided by the position of the maximum of catalytic activity.

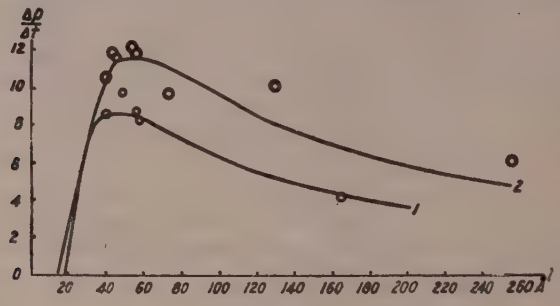



Fig. 1.

When checked by Levi's data (5) (for the reaction of decomposition of hydrogen peroxide on platinum), equation (5), while showing a qualitative agreement (except for the fact that no maximum had been provided for in Levi's data), still exhibited great quantitative discrepancies (cf. columns 1 and 2 of the table and also curve 1, Fig. 3).

It appeared that in this connection it had to be taken into account that elementary crystals, when measured skiagraphically, usually form aggregates

* In the paper referred to the size of particles was mainly determined from the recrystallization curve obtained by Levi in the work quoted below.

| $l$ Å | $A$ exp. | $A$ theor. according to equation (5) $m = 15$ Å | $A$ theor. according to equation (8) $m = 15$ Å |
|---|---|---|---|
| 50.5 | 24.5 | 24.5 | 24.5 |
| 55.5 | 24.3 | 24.0 | 24.47 |
| 85.1 | 23.7 | 19.9 | 23.05 |
| 149 | 20.3 | 13.7 | 19.4 |
| 203 | 19.3 | 10.5 | 17.8 |

whose linear dimensions ($L$) had been determined (for platinum) in the work of Taylor, Kistiakowsky, and Perry ([6]). In the work referred to it was also shown that these dimensions remained unchanged ($L \cong 5 \cdot 10^{-5}$ cm) within a very wide range of dispersion variations of elementary crystals.

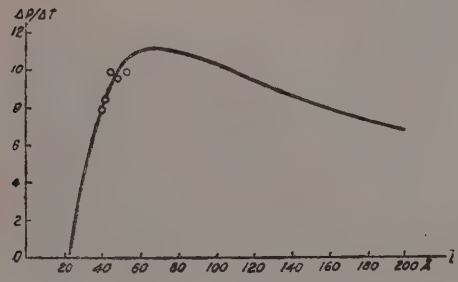



Fig. 2.

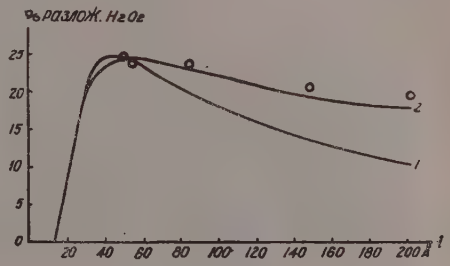



Fig. 3.

Hence, the active mass of crystals may be divided into: 1) «bound» crystals, i. e. those closely packed on the surface of the secondary particle, only one out of the six faces of the crystal being in contact with the medium, and 2) «free» crystals, which are loosely connected with the secondary particle and are in contact with the meduim over the whole of their surface. Thus, for the second kind of crystals we may write as before:

$$A_{1\text{cm}^3} = 6K(1 - mn)^2 n, \tag{5}$$

while for the second type of crystals this does not hold good. Let us compute the number of «bound» crystals. It is equal to the ratio of the area of the secondary particle to that of the face of the elementary crystal, multiplied by the number of secondary particles contained in one cubic centimetre of the substance i. e.

$$\frac{6L^2}{l^2} \cdot \frac{1}{L^3} = \frac{6}{l^2 L}.$$

The activity of a single «bound» crystal is $A = K(l - m)^2$ or, per 1 cm$^3$,

$$A_{1\text{cm}^3} = \frac{6K}{L}(1 - mn)^2. \tag{6}$$

For the sake of brevity, we must refrain from giving the full deduction of the equation for this complex case. It is obvious, however, that the summing up of the activities (5) and (6) must lead to an equation of the type:

$$A_{\text{total}} = K(1 - mn)^2 (n + k_3 N), \tag{7}$$

where, by analogy with the value of $n$, the value of $N$ is $\frac{1}{L}$. To Levi's data we shall apply equation (8): $A = K(1 - mn)^2 (n + 30N)$, provided $N = \text{const}$.

Without discussing the point we may state that this corresponds to the presence of *ca.* 3% «free» crystals (by weight), if the density of the secondary particles is assumed to approach that of the massive substance of the catalyst.

The results of calculation from Levi's data according to equation (8) are shown in column 3 of the table and also in curve 2, Fig, 3. It is to be seen that we have here a good agreement of experiment and theory.

§ 3. In the case of large crystals ($>150$ Å), the elements far removed from the edges are hardly likely to be active. The increase in the number of active arrangements will probably be in direct ratio to the length of the edges, i. e.

$$S_c = k_1(l-m), \text{ hence: } A = k_2(l-m).$$

For 1 cm³ we have: $A_{1\text{cm}^3} = k_2(l-m)\frac{1}{l^3}$ or (9): $A_{1\text{cm}^3} = K_2(1-mn)n^2$.

In view of a high value of $l$, the value of $mn$ is small as compared with unity. We may thus write without risk of error:

$$A_{1\text{cm}^3} = K_2 n^2. \qquad (10)$$

This equation characterizes in the main the progress of catalysis in the case of large ($\sim 10^{-5} - 10^{-4}$ cm) elementary crystals, as shown by Schwab and Rudolph (7) in 1931. True, the exponent of $n$ proved to be $>2$, (but $<3$), still, this difference is but slight. Besides, the experimental data are not quite accurate owing to the imperfect method used in determining the size of the particles (method of determining the dissolution velocity of the crystals). As shown by Roller (8), this method is sometimes conducive to errors.

§ 4. Without going into further details, it may be stated that the theory of catalytic activity set forth herein:

1) unites the hitherto disconnected domains of catalysis, i. e. that taking place in finely dispersed and in coarsely dispersed catalysts, as well as the problem of active thin layers (3);

2) enables us to determine the elementary catalysing area ($\mu^2$) and also to discover the connection between the structure of the reacting molecules and the activity and the structure of the catalyst;

3) brings forward qualitatively new and quantitatively computable causes of the poisoning and of the strengthening of catalysts;

4) leads to a more thorough investigation of the activation processes, taking into account the structure of the catalyst and of the reacting molecules;

5) incidentally, gives rise to entirely new methods of interpreting and estimating chemical processes on the surface, as well as the condensation of vapour and related phenomena, where the expression ($l$—$m$) is called upon to play an important part.

In a more detailed discussion, it may, I hope, be possible to touch upon all of these problems. They are in process of further elaboration.

In conclusion, I convey my profound gratitude to Prof. M. A. Leontovič for his kind suggestions and advice.

Lebedev Physical Institute,
Academy of Sciences of the USSR. Moscow.

Received
10. V. 1935.

REFERENCES

[1] Burk, Journ. Phys. Chem., **30**, 1134 (1926). [2] А. А. Баландин, ЖРФХО, **61**, 903 (1929). [3] П. Д. Данков, Журн физ. хим., **4**, 330 (1933); Успехи физ. наук, **14**, 80—82 (1934). [4] P. D. Dankov and A. A. Kočetkova, C. R. Acad. Sci. URSS, v. II, 359 (1934). [5] Levi and Haardt, Gazz., **56**, 424 (1926).—Новые идеи в области катализа, **111** (1930). [6] G. Taylor, G. Kistiakowsky and J. Perry, Journ. Phys. Chem., **34**, 748 (1930). [7] G. M. Schwab u. L. Rudolph, ZS. phys. Chem., (B) **12**, 427 (1931). [8] Roller, Journ. Phys. Chem., **36**, 1202 (1932).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

*PHYSIK*

# ÜBER DEN EINFLUSS DES DRUCKES AUF DIE ENTLADUNGSSTRAHLUNG IN KADMIUMDÄMPFEN

Von W. A. FABRIKANT UND A. S. KANEL

*(Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 28. IV. 1935)*

Krefft (1) und Elenbaas (2) haben eine recht interessante Abhängigkeit der Ausbeute an sichtbarer Strahlung bei Quecksilberladungen vom Dampfdruck entdeckt. Es gelang ihnen im Bereiche geringer Drucke (3 mm Hg) einen scharf ausgeprägten Mindestwert der Ausbeute festzustellen. Dieser Mindestwert fällt mit dem Kontraktionsbeginn der Säule zusammen. Die festgestellte Abhängigkeit ist vom Standpunkte der Untersuchung des Kontraktionsmechanismus von Interesse.

Sofern die Entladungsstrahlung zum grossen Teil durch die atomare Stuktur bedingt wird, dürfte man eine ähnliche Abhängigkeit vom Druck auch bei Entladungen in Dämpfen von zu einer Gruppe mit Quecksilber gehörigen Metallen erwarten. Wir beschlossen daher die Entladung in Kadmiumdämpfen zu untersuchen. Wie aus Nachstehendem zu ersehen, haben die erzielten Resultate die Richtigkeit unserer Voraussetzung bestätigt.

Zur Anwendung gelangte die übliche Entladungsröhre mit Oxydkathoden, welche in einen zur Regulierung der Temperatur (d. h. des Druckes der Kadmiumdämpfe) dienenden elektrischen Ofen gebracht wurde. Die Messungen wurden bei konstanter Stromstärke ausgeführt. Die Strahlungsintensität der Röhre wurde sowohl mittels eines Kuprooxyd-Photoelementes als auch visuell mit Hilfe des König-Martensschen Spektrophotometers gemessen. Das Photoelement reagierte praktisch nur auf das sichtbare Triplett: $\lambda =$ 5085.38; $\lambda =$4799.91; $\lambda =$4676.19. Somit sind die Ergebnisse unserer photoelektrischen Messungen eindeutiger als diejenigen von Krefft und Elenbaas, da sie sich auf die Intensität von Linien beziehen, welche ein gemeinsames Oberniveau aufweisen. Krefft und Elenbaas führen Angaben für eine gemeinsame Veränderung der Quecksilberlinien $\lambda =$5700.90 und $\lambda =$5461 an, deren Erregungspotentiale weitverschieden sind (8.8 und 7.7V). Die Stromstärke betrug 3.5 A. Unsere Messungen zeigten, dass bei allmähliger Erhöhung des Druckes der Cd-Dämpfe, die Strahlungsausbeute im Anfange schnell wächst, erreicht einen gewissen Maximalwert bei einem Drucke von *ca.* 0.1 mm Hg, wonach sie rasch wieder fällt, bis zu einem gewissen Minimalwert bei einem Drucke von *ca.* 1 mm Hg, wonach sie wieder zu wachsen anfängt. Der Anfang dieses neuen Anwachsens fällt zusammen mit dem Auftreten bemerkbarer Kontraktion der Entladung. Man ersieht ohne weiteres, dass man bei Kadmium einen ebenso nichtmonotonen Gang der Ausbeute an sichtbarer Strahlung in Abhängigkeit vom Druck erhält, wie bei Quecksilber. Bei der Kad-

miumentladung ist die Erscheinung sogar schärfer ausgeprägt, als Krefft beobachtet hat. Krefft weist darauf hin, dass er einen nichtmonotonen Gang der Kurve nur für die Ausbeute, nicht aber für die Intensität beobachtete; in unserem Fall dagegen ist auch der Gang für die Intensität nicht monoton. Der Gang der Strahlungsintensität mit dem Drucke ist ganz analog dem der Ausbeute. Möglich, dass der schärfer ausgeprägte Charakter der Abhängigkeit auf reinere Versuchsbedingungen (z. B. Einfluss von indifferentem Gas, u s. w.) zurückzuführen ist.

Die visuellen spekrtophotometrischen Messungen ergaben vorläufig folgende Resultate: erstens weist die Intensität der roten Linie $\lambda=6438$ ebenfalls ein Minimum in Abhängigkeit vom Druck auf; zweitens ist im Minimumbereich der Gang der Intensität für die einzelnen Linien im Triplett recht verschieden, was auf die grosse Rolle der Reabsorption hindeutet.

Sofern wir, ebenso wie auch die zitierten Autoren, zur Erleichterung der Entzündung indifferente Gase in die Entladungsröhre einführten, war es von Bedeutung klarzulegen, ob die beobachtete Abhängigkeit nicht durch den Einfluss des indifferenten Gases hervorgerufen sei. Dieses ist von um so grösserer Bedeutung, als der Druch des indifferenten Gases im Bereich des scharfen Verlaufs der Kurve gewöhnlich grösser als der Druck der Metalldämpfe bzw. mit diesem vergleichbar ist. Wir haben die Beeinflussung der erwähnten Abhängigkeit sowohl durch den Druck des indifferenten Gases als auch durch die Art des Gases untersucht. Wir stellten fest, dass durch das indifferente Gas das Minimum herabgesetzt, d. h. des Gang der Kurve abgeflacht wird. Bei ausreichendem Druck des indifferenten Gases verschwindet das Minimum vollständig. Man kann somit als festgestellt annehmen, dass die beobachtete Erscheinung durch die Eigenschaften der Kadmiumdämpfe selbst bedingt ist. Unsere Messungen zeigten, dass das Argon einen stärkeren Einfluss auf die Gestalt der Kurve ausübt. Möglich, dass dieser Unterschied auf den Unterschied der effektiven Durchmesser von Argon und Neon zuruckzuführen ist. Der effektive Durchmesser des Argons ist bedeutend grösser als der des Neons ([3]). Bei Argon hat die Ausbeutekurve einen schärfer ausgeprägten Charakter als die Intensitässkurve, bei Neon ist das Verhältnis ein umgekehrtes. Möglich dass sich durch diesen Umstand (neben den obenerwähnten) der Unterschied im Gange von Intensität und Ausbeute bei Quecksilber erklären lässt.

Gegenwärtig setzen wir eingehende spektrophotometrische Untersuchungen in Quecksilber- Kadmium- und Zinkdämpfen fort, deren Ergebnisse in Bälde veröffentlicht werden sollen.

Elektrotechnisches Institut.
Moskau.

Eingegangen
28. IV. 1935.

LITERATUR

[1] K r e f f t, Phys. ZS. XXXV, 978, 1934. [2] W. E l e n b a a s, Physica, I, 673, 1934. [3] T y n d a l l and P o w e l l, Proc. Roy. Soc., **136**, 145, 1932.

**Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS**
**1935. Volume III (VIII), № 6 (66)**

*HYDROPHYSIQUE*

# ON THE VOICE OF THE SEA

**By W. W. ŠULEJKIN**

**Corresponding member of the Academy**

The aerologists working on board ship and at maritime hydrometeorological stations have noted that on approaching a sounding-balloon filled with hydrogen to the ear one feels a certain pressuse upon the eardrum. This extremely painful feeling has its climax at the distance of one cm and utterly disappears if the balloon is removed to a distance of some ten centimetres.

My attention was drawn to this phenomenon for the first time in 1932 during the navigation on board of the s/s «Taimyr» by V. A. Berezkin, the meteorologist of the expedition.

On my return from the expedition I tried to observe this curious phenomenon in Moscow by filling sounding-balloons of different size with hydrogen, but n o e f f e c t at all was to be obtained. It was perfectly evident that the observed effect had been caused by the s e a.

This January I succeeded in repeating the experiment on the Black Sea coast (with a balloon 65 cm in diameter filled with hydrogen). Here again arose an effect of nearly the same force as was observed by the «Taimyr» expedition in the open (Kara) sea.

However, when in my experiments at the Black Sea Hydrophysical Station I substituted air for hydrogen, the effect d i s a p p e a r e d. Hence. we may draw conclusion that the second indispensable condition for the effect is the presence of hydrogen in the balloon.

Yet, the pain in the ear could be avoided even in the experiments with hydrogen: it was sufficient to place a wooden plank between the ear and the balloon; the plank could even have a small hole (1 mm in diameter). Consequently, the painful feeling was caused by no excess pressure (for the latter would have passed through the hole), but by some o s c i l l a t i o n s of the air near the cover of the balloon. The amplitude of these oscillations must have been very great, as could be judged from the pain in the ear.

As concerns the range of the oscillations, it has to be classified among the s u b s o n i c, for at the time of the first observation in the Kara Sea no sounds were to be heard around (at the Black Sea Hydrophysical Station was heard a faint noise of the surf). The supersonic oscillations were out of the question, because the effect would have been quite different (as is known from the experiments of Wood and others, supersonic oscillations cause a thermic effect).

Thus, we have here subsonic oscillations. But in such a case, it must be possible to record them by means of some simple device connected to the cover of the balloon.

Such a record has been realized at the Black Sea Hydrophysic Station. The general view of the apparatus is shown in Fig. 1. A balloon filled with hydrogen was fixed into a certain tribedral angle in order to prevent any oscillations which might be produced by accidental air currents inside the laboratory. The angle was formed by three planks mounted upon a carriage which could be micrometrically moved along the horizontal plane.

In the original design of the apparatus the balloon was put into touch with a thin rubber membrane stretched on a round box, which is to be seen in the figure (the box was turned 180° around its vertical axis as compared with its position in Fig. 1). In its turn, this membrane was connected to a small moveable mirror. The second variant is represented in Fig. 1. Here the balloon was put into contact with a very thin aluminium pin acting upon the mirror, which is seen in the centre of the box. Consequently, the apparatus responded directly to the oscillations of the rubber balloon cover. A ray from the light source (not shown in the diagram) fell on the mirror and was reflected by the latter upon the sensitive paper encircling the drum of a kimogragh seen in the foreground of Fig. 1.

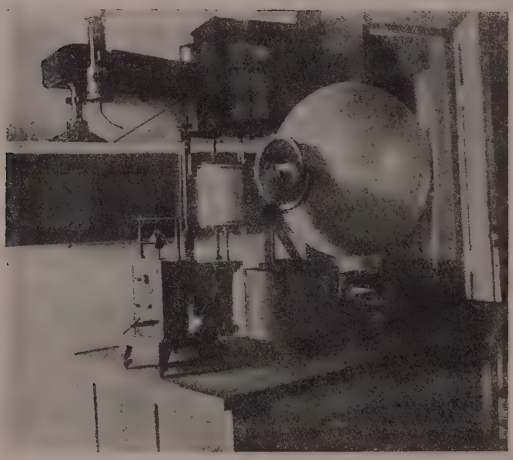


Fig. 1.

On starting the latter and switching on the light, the sensitive paper quite destinctly recorded the balloon cover oscillations of a rather complex nature. Oscillations of a frequency of 12—13 Hertz were the most pronounced; but besides these, some lower oscillations (about 2 H) and some hygher ones were to be observed, the latter being seemingly caused by the noise of the surf.

It is to be noted that, in designing the recording device, all precautions had been taken to exclude the details which might have a period close to that of the oscillations under investigation (about 0.1 seconds). That is why we had to make the mirror and all the other details rather heavy, thus con-

Fig. 2.

sciously diminishing the oscillation amplitude. This was compensated by the fact that all the recorded oscillations with the period we were interested in could cause no more doubts as to their authenticity.

What is then the origin of the subsonic waves which we have discovered in the air above the sea?

At the present time, it may be safely said that this is a genuine v o i c e o f t h e s e a: the air passing over the agitated surface of the sea suffers the effect of the unevenness which always characterizes a wind wave covered with three-dimensional «hills». If we assume that the distance between the latter is about 1 metre and the wind velocity is about 10 m/sec. (with regard to the water), it is evident that the same air mass will meet with the «hill» summits every tenth of a second. Therefore, it is easy to show that there must arise not only transverse oscillations (usually considered by the classic theories of the sea wave) but also l o n g i t u d i n a l ones caused by the fact that the air is a c o m p r e s s i b l e m e d i u m.

Now we have only to explain why this voice of the sea is made audible by means of a rubber balloon filled with hydrogen, without which the former would remain quite inaccessible to our ear.

The solution of the problem is prompted by the fact that a similar balloon filled with air produces no effect at all. Indeed, it is perfectly obvious that a balloon filled with hydrogen may be regarded as a Rayleigh's particle with a refraction index different from unit, which produces a d i s p e r s i o n of waves around itself. But as is known, under certain ratios between the constants of such a particle and the wave length, the energy of the waves produced by the particle may considerably exceed the amount of the energy falling on the area of its equatorial section. For the first time this was shown by Mie for the particles of colloidal suspensions of gold placed in a field of light waves and commeasurable with their length. At certain ratios between the diameter of the particles and the length of the wave there arose a regular optical r e s o n a n c e.

In our case of subsonic waves, apparently, a similar phenomenon of resonance between the falling waves and the balloon takes place. Its result is the voice of the sea we have overheard. No doubt, in this case the phenomenon of resonance must arise at entirely different ratios between the diameter of the balloon and the wave length, for besides the hydrogen inside the rubber cover of the balloon, the latter is also put into oscillatory motion. Without any calculations we can say that the oscillation period of the system, with the same diameter of the balloon, must considerably exceed the period of a sphere of hydrogen alone. That is why the resonance takes place when the diameter of the balloon is much less than the length of the corresponding subsonic wave. At the present time, this curious case of resonance is being investigated by the gifted mathematician L. N. Sretenski, and I make no doubt that very soon he will succeed in finding a perfectly exact solution of the problem.

It would be of interest to calculate the order of magnitude of the p o w e r of the voice of the sea. Unfortunately, at the present time it is impossible to make a more or less exact calculation to that effect, as the flow of the air around the three-dimensional waves running along the surface of the sea is extremely complicated. At all accounts, in accordance with Jeffreys [1], we may assume that the force of the air pressure on the surface of a three-dimensional sea wave is equal to

$$p = s \cdot \delta V^2 \cdot k \cdot h \cdot \sin kx \cos k_1 y \left(\frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}\right). \qquad (1)$$

where $V$ is the wind velocity, $s$ is the coefficient characterizing the area of the action of the wind on the wave, $\delta$ is the air density, $h$ is the height of the wave, and $k$ and $k_1$ are coefficients connected with the wave length $L$ and its breadth $L_1$:

$$k = \frac{2\pi}{L}; \quad k_1 = \frac{2\pi}{L_1}.$$

Therefore, the oscillation amplitude of the air pressure will be determined by the equation

$$P = 2\pi \frac{h}{L} \cdot s \cdot \delta \cdot V^2. \qquad (2)$$

As the energy flow of the subsonic waves, calculated for one cm² of the «radiating» surface of the sea, is connected with the amplitude $P$:

$$E = \frac{1}{2} \frac{P^2}{\delta \cdot c}, \qquad (3)$$

where $c$ is the velocity of sound, we have

$$E = 4\pi^2 \left(\frac{h}{L}\right)^2 \cdot \frac{s^2 \cdot \delta \cdot V^2}{c}. \qquad (4)$$

Here we must substitute the numeric values:

$$\frac{h}{L} = 0.1; \quad \delta = 0.0012; \quad c = 34\,000; \quad s = 0.3.$$

If we perform all the operations and if we express the energy flow in terms of watts per 1 square metre of the sea surface and the wind velocity in terms of metres per second, we shall get

$$E = \frac{1}{4}\left(\frac{V}{10}\right)^4. \qquad (5)$$

At the velocity of the wind equal to 20 m/sec., the power of the voice of the sea would reach 4 W/m².

This value must be considered the upper limit, for in reality a certain acoustic «enthropy» is to be expected. Given turbulent motion of the air current over the agitated sea, only part of the whole air mass which had undergone compression at the meeting with the first wave, will meet the second one; a certain part of the oscillation energy will be dispersed in the atmosphere, without propagating in the form of subsonic waves.

At the present time, the Black Sea Hydrophysical Station has set about investigating this process of the energy dispersion, as well as that of the damping of subsonic waves. Even now it may be safely said that the process of damping is very slow: the above-mentioned painful effect is equally pronounced in the open air, in the laboratory with open windows, and in that where the windows and the doors are closed.

This fact gives grounds to suppose that the subsonic waves arisen in some remote zone of the sea where a storm is raging, will propagate very swiftly (with the velocity of sound) in all directions. Consequently, it is only necessary to design an appropriate receiver to get beforehand s t o r m w a r n i n g s. In all probability, the wave spectrum obtained by such a receiver will make it possible to judge of the velocity of the wind, and the power indicatrix (in different directions of the horizontal plane) will permit to determine the direction where the storm is to be expected from.

We have only to add that the periodic change of pressure with the amplitude, determined from (2), must set up subsonic waves not only in the air, but also in the water on whose surface the same pressure is acting, the only difference being in the power, which, according to (3), will be in the water as many times less as the sound velocity in the water multiplied by the water density exceeds the sound velocity in the air multiplied by the density of the latter. In other words, the power of subsonic waves in the water will be 3300 times less than that of waves arising in the atmosphere. In all probability, this difference in power will decrease with the propagation of the waves in the atmosphere, because the damping in the water medium will be still weaker than that in the air.

Black Sea Hydrophysical Station.

Received 11. V. 1935.

REFERENCE

[1] H. Jeffreys, Proc. Roy. Soc., **107**, 193 (1925),

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

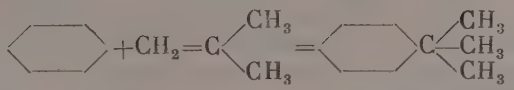
*CHEMISTRY*

# THE ACTION OF ISOBUTYLENE ON METHYL PHENOL ETHER AND THE STRUCTURE OF PSEUDO-BUTYL-METHYL PHENOL ETHERS

By B. M. DUBININ

(*Communicated by A. E. Favorsky, Member of the Academy, 7. V. 1935*)

The process of condensing isobutylene with benzene homologues answering in the presence of anhydrous aluminium chloride the scheme

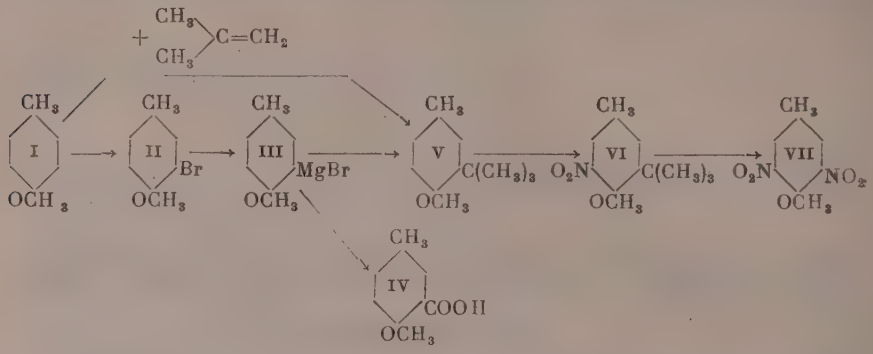


was suggested by the German firm Agfa (1) for synthesizing pseudo-butyl-xylene. This method was used by O. A. Zeide and B. M. Dubinin (2) for preparing pseudo-butyl-methyl ether of *m*-cresol, an intermediate product in the production of amber musk. I investigated the action of isobutylene on methyl ethers of ortho- and para-cresols, and on dimethyl ether of resorcin. In all cases the reaction was carried out under identical conpitions (2). The yields of monobutyl derivatives were not above 60—70 p. c. of the theoretical amount due to the formation of considerable quantities of polybutyl derivatives. The isolation of pure dibutyl compounds is difficult because of the proximity of the boiling points of their isomers, but pure dibutyl-dimethyl resorcin ether can de readily obtained (m. p. 75°) by crystallizing the corresponding fraction from petroleum ether.

It is impossible to predict exactly the point of entrance of the pseudo-butyl group into the benzene nucleus from the nature of the existing substitutes (3), therefore only experimental data make it possible to judge of the position of the pseudo-butyl group in each separate case.

Pseudo-Butyl-Methyl Ether of *p*-Cresol. The structure of this substanse (methyl ether of 4-methyl-2-pseudo-butyl-phenol) is determined in the following manner. Methyl ether of *p*-cresol (I) was brominated in a solution of chloroform. [The structure of the bromine derivative (II) has been proved by the organic magnesium synthesis of 2-metoxy-5-methyl-benzoic acid (IV) from it, as described in the literature (4)]. A magnesium organic compound (III) was prepared from methyl ether of 4-methyl-2-bromo-phenol and on reacting with pseudo-butylbromide produced methyl ether of 4-methyl-2-pseudo-butyl-phenol (V). Both this substance and the one obtained directly by the action of isobutylene

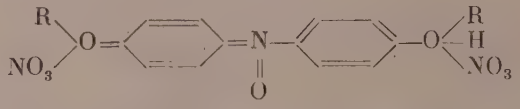
on methyl ether of *p*-cresol gave on nitrating one and the same nitro-compound (VI), m. p. 93.5° (a mixed sample shows no depression).



On further nitration of the substance (VI), there readily occurs the replacement, common (5) for this class of compounds, of the pseudo-butyl group by the nitro-group with the formation of the well-known (6) dinitro-methyl ether of *p*-cresol (VII), m. p. 122°.

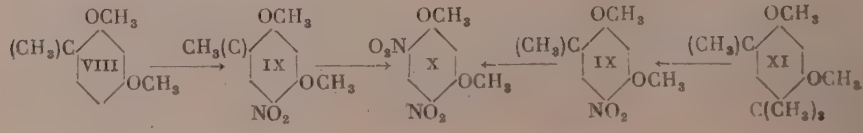
Pseudo-Butyl-Dimethyl Ether of Resorcin and Di-Pseudo-Butyl-Dimethyl-Ether of Resorcin. The structure of these compounds must be considered as 1.3-dimethyl-4-pseudo-butyl-benzene (VIII) and 1,3-dimetoxy-4.6-di-pseudo-butyl-benzene (IX) on the basis of the following data.

1) On being nitrated, the first of these compounds, especially in solution with acetic acid, immediately assumes an intense blue colour; on nitrating the second compound, the solution is coloured yellow. The works of Decker and Solonina (7) have established that the blue colour of the solution in nitrating phenol ethers is caused by the formation of oxonium quinoid salts of the type:



It should be noted that, according to the observations of K. H. Meyer and other investigators (8), the abovementioned salts are formed only from those phenolethers wherin the para-position with respect to the phenol hydroxyl group is free. The absence of blue colour of the solution on nitrating dibutyl compounds shows that both the para-positions as regards the metoxy-groups are occupied by pseudo-butyl groups.

2) On nitrating the compound (VIII) with aqueous nitric acid, mono-nitro-compound (IX) is formed, which, on being subjected to further nitration under more stringent conditions, changes into dinitro-dimethyl ether of resorcin (X) of m. p. 157°.



The structure of the last is determined by elementary analysis and by comparison of mixed samples with 4, 6-dinitro-dimethyl ether of resorcin prepared by me according to Meldola and Eyre ([9]) by direct nitration of dimethyl ether of resorcin. On nitrating dibutyl-dimethyl resorcin ether (XI) under definite conditions, there first occurs the replacement of one butyl group by a nitro-group with the formation of mononitro-butyl-dimethyl resorcin ether (IX) identical with the initial product obtained from the nitration of monobutyl-dimethyl resorcin ether. If the nitration is continued, we again obtain dinitro-dimethyl resorcin ether, m. p. 157°.*

## Experimental Part

Condensation of Isobutylene with Methyl Ethers of Phenols. Excellent yields of isobutylene were obtained by passing isobutylene alcohol vapours over pieces of ordinary clay heated to 340—360°. The isobutylene was then dried with potassium chloride and passed into a solution of aluminium chloride (5 p. c.) in phenol ether.** In such a manner were obtained: 1) pseudo-butyl-methyl ether of *o*-cresol, 2) pseudo butyl-methyl ether of *p*-cresol, 3) pseudo butyl-dimethyl ether of resorcin, and 4) di-pseudo-butyl-dimethyl ether of resorcin.

| | Initial quantity of substance | Quantity of isobutylene added | Ether not participating in reaction | Quantity of substance obtained | Boiling point at 11 mm. | Yield in p. c. | Analysis | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | Calculated | Found |
| 1 | 136 | 60 | 42.1 | 79.4 | 112—113° | 58.1 | C—80.78, H—10.18 | C—80.68, H—10.32 |
| 2 | 163 | 62 | 63.3 | 89.5 | 94—95° | 61 | C—80.78, H—10.18 | C—80.98, H—10.24 |
| 3 | 122 | 46 | 34.8 | 50.8 | 120—122° | 71 | C—74.23, H— 9.28 | C—73.72, H— 9.35 |
| 4 | | | | 12 | 129—131° | — | C—76.74, H—10.47 | C—76.48, 77.08. H— —10.45, 10.53 |

Dibutyl-dimethyl ether of resorcin boils at 129—131° at 11 mm and crystallizes on cooling. On crystallizing from petroleum ether it forms colourless needles, m. p. 75°. This substance is comparatively easily soluble in ether and alcohol.

Mono-Nitro-Butyl-Methyl Ether of *p*-Cpesol (VI). 20 g of butyl-methyl ether of *p*-cresol were dissolved in 40 cm³ of benzene ([12]). This solution was dropwise added with stirring into 200 cm³ of $HNO_3$ ($d$=1.4) cooled with ice water. The benzene layer was separated, washed with water, and dried with calcium chloride. The benzene was distilled off on a water bath, and residue distilled at 21 mm. The 150—165° fraction was collected, the main mass distilled at 160—162°. 18.1 g of bright yellow laminate needles (from alcohol), m. p. 93.5°, were obtained. This substance is easily soluble in ether and comparatively well in alcohol. Analysis: calculated N 6.27, found N 6.48.

Dinitro-Methyl Ether of *p*-Cresol [$C_6H_3(CH_3)^1(OCH_3)^4(NO_2)^{3,5}$]. 2 g of crystalline mono nitro-butyl-methyl ether of *p*-cresol were gradually added to 16 g of $HNO_3$ (1.51) at —5—8°. The reaction mass was poured out into snow. The resulting crystaline mass was then several times recrystallized from alcohol. Almost colourless needles m. p. 122°. The substance is very easily soluble in water and well in alcohol. After Staedel, this substance, prepared by direct nitration of methyl ether of *p*-cresol, melts at 122°. Analysis: calculated N 19.21, found N 13.27.

1-Methyl-4-Metoxy-3-Bromobenzene. 60 g of methyl ether of *p*-cresol were dissolved in 400 g of chloroform. 83 g of bromium in 100 g of chloroform were gradually added to the cooled solution in such a manner that the temperature did not rise above —5°. The reaction mass was poured into cold water. The chloroform layer was separated, washed with a solution of soda, and dried with calcium chloride. At 25 mm the boiling point is 126—130°. Yield 70 g. Analysis: Calculated Br 39.76, found Br 39.81

2-Metoxy-5-Methyl-Benzoic Acid. An organic magnesium compound is prepared in the usual manner from 5 g of methyl ether of bromo-*p*-cresol, 0.6 g of Mg, and

* The structure of pseudo-butyl methyl ether of *o*-cresol has been given by Baur ([10]).

** For detailed description of condensation experiments see Zeide and Dubinin ([11])

10 cm³ of ether. A current of dry $CO_2$ was passed for 3 hours through the solution cooled by ice water. The reaction mass was decomposed by ice and 10 p. c. hydrochloric acid. The precipitated oil was dissolved in soda, and the neutral substances extracted with ether. On acidulation, oil was again formed, which almost entirely crystallized in one months' time. The crystals were isolated and recrystallized from benzene. Colourless needles, m. p. 67—68°. According to Schall [13], the m. p. of this acid is 67°. Another possible isomer: 3-metoxoy-6-methylbenzoic acid melts at 146° [14].

Preparation of Pseudo-Butyl-Methyl Ether of *p*-Cresol $[C_6H_3(CH_3)^1(OCH_3)^4(C_4H_9)^3]$ from 1-Methyl-4-Metoxy-3-Bromo-Benzene. An organic magnesium compound is prepared in the usual manner from 52 g of bromine derivative, 6.27 g of Mg, and 90 cm³ of ether. After careful addition of 35 g of pseudo-butyl bromide, the reaction mixture was heated on a water bath for 1 hour. After the usual decomposition, 11 g of substance of b. p. 111—113° at 27 mm were obtained. Analysis: calculated C 80.78, H 10.18; found C 80.75, H 10—26. This substance, on being nitrated under previously described conditions (see preparation of mono-nitro-butyl-methyl ether of *p*-cresol), is converted into a mono-nitro-compound of m. p. 93.5°. A mixed sample of both substances also melted at 93.5°.

Nitro-Butyl-Dimethyl Ether of Resorcin $[C_6H_2(OCH_3)^{1\cdot3}(C_4H_9)^4(NO_2)^6]$. 20 g of butyl-dimethyl ether of resorcin dissolved in 40 cm³ of benzene were added dropwise into 200 cm³ of $HNO_3$ ($d$=1.4), being stirred and cooled by ice water. The benzene layer was separated, washed with a solution of soda, and dried with calcium chloride. Yield 11 g of substance, b. p. 188—192° at 14 mm. Yellowish laminate needles (from alcohol) of m. p. 99—100°. Analysis: calculated N 5.85, found N 5.83, 5.88.

Dinitro-Dimethyl Ether of Resorcin $[C_6H_2(OCH_3)^{1\cdot3}(C_4H_9)^4(NO_2)^6]$. 1) 4.5 g of crystalline nitro-butyl-dimethyl ether of resorcin were gradually added to nitric acid ($d$=1.51) cooled to −5°. The reaction mass was poured out into snow. The precipitate obtained was crystallized from alcohol. Two kinds of crystals were formed, which were separated with a sieve. a) Fine light yellow needles of m. p. 157° and b) thick laminate needles of m. p. 154—155° differing from the first in being very easily soluble in alcohol. A mixed sample of both substances showed a marked depression. Analysis of the substance of m. p. 157°: calculated N 12.28, found N 12.18. A mixed sample of this substance with 4,6-dinitro-1,3-dimethyl ether of resorcin prepared according to Meldola and Eyre [9] by direct nitration of dimethyl resorcin ether gives no depression. Investigations of the substance of m. p. 154—155° are being continued. 2) 40 g of $HNO_3$ ($d$=1.51) were gradually added to a solution of 10 g of butyl-dimethyl ether of resorcin in 40 cm³ of acetic anhydride cooled to −5°. The reaction mass was poured out into ice. The yellow precipitate was recrystallized from alcohol. Result—yellow needles of m. p. 157° giving no depression with dinitro-dimethyl ether of resorcin.

Nitration of 4,6-Dibutyl-1,3-Dimethyl Ether of Resorcin. 1.1 g of substance dissolved in benzene were added to 50 cm³ of $HNO_3$ ($d$=1.4) at 0°. After the usual isolation and crystallization from alcohol, yellowish laminate needles of m. p. 99—100° were obtained, which show no depression with mononitro-butyl-dimethyl ether of resorcin $[C_6H_2(OCH_3)^{1\cdot3}(C_4H_9)^4(NO_2)^6]$.

Laboratory for the Investigation and Synthesis
of Vegetable and Animal Products,
Academy of Sciences of the USSR Moscow,

Received
11. V. 1935.

## REFERENCES

[1] Agfa DRP 184230; cp. production of ethyl-benzene from benzene and ethylene. Milligan and Erumelt, Reid. Am. Soc., **44**, 206 (1922). [2] О. Зейде и Б. Дубинин, ЖОХ, II, 465 (1932). [3] Meisenheimer, J. pr. ch., (2) **119**, 322 (1928).—Auwers u. Mauss, B., **61**, 1495 (1928).—Auwers u. Risse, B., **64**, 2217 (1931). [4] Schall, B., **12**, 823—825. [5] For literature see Barbier, Helv. Chim. Acta, **11**, 160 (1928). [6] Staedel, A., 217, 170. [7] Деккери Солонина Ж., **35**, 729 (1903).—Kehrmann u. Decker, B., **54**, 2435 (1921).—Meyer u. Gottlieb, B., **52**, 1476 (1919). [8] Meyer u. Billroth, B., 52, 1480 (1919)—Meyer u. Elbers, B., **54**, 341 (1921).—Schontissen, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, **40**, 753; C., 1928, I, 804.—О. Зейде и Б. Дубинин, ЖОХ, II, 463 (1932). [9] Meldola u. Eyre P. ch. SNa, 238. [10] Baur, B., **27**. 1615. [11] ЖОХ, II, 465 (1932). [12] О. Зейде и Б. Дубинин, ЖОХ, **11**, 468 (1932). [13] Schall, B., **12**, 823. [14] Jacobsen, B., **16**, 1964.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

*CHEMISTRY*

# ON THE ALKALOIDS OBTAINED FROM THE LEAVES OF JABORANDI

## THE SYNTHESIS OF ALCOLOIDE PILOCARPIDINE

By N. A. PREOBRAŻENSKIJ, A. M. POLJAKOVA, and V. A. PREOBRAŻENSKIJ

*(Communicated by A. E. Favorskij, Member of the Academy, 20.X. 1935)*

As shown in the preceding paper, the synthesis of racem-homopilopic acid is very difficult to accomplish due to spatial rearrangements which occur during the procedure. Therefore, an entirely new procedure was adopted for the synthesis of *d*-homopilopic acid, viz: optically active *d*-pilopic acid was converted through chloranhydride into diazomethyl-*d*-pilopilketone (1), and then this diazoketone was converted into *d*-homopilopic acid after the method of F. Arndt and B. Eistert (2).

For identification with the natural *d*-homopilopic acid the obtained *d*-homopilopic acid was converted through chloranhydride and diazoketone into chlormethyl-*d*-homopilopylketone, which was found to be identical with chlormethyl-*d*-homopilopylketone prepared from pilocarpine. For this purpose pilocarpine was subjected to the action of ozone according to Langenbeck's method (4), and the resulting methylamide of *d*-homopilopic acid was saponified into an acid. As has been stated formerly (5), chlormethyl-*d*-homopilopylketone served as the initial substance for the synthesis of a pilocarpine identical with the natural one.

Parallel with the synthesis of *d*-homopilopic acid accomplished in our present work as accomplish the synthesis of pilocarpidine, as shown by the following scheme:

## Experimental part

Chloranhydride of *d*-pilopic acid. 1.5 g. of *d*-pilopic acid (m. p. 121.2—122.2° and $[\alpha]_D^{18} = +54.60°$) were mixed with an excess of thionylchloride and heated for 5 hours at 35—40°. When the reaction had been completed, the thionylchloride was distilled off. The dry benzene was several times distilled off. The chloranhydride is a sligtly greenish oil. It has a characteristic smell and is easily soluble in ether and benzene. Quantitative yield. Was not distilled *in vacuo*.

Diazomethyl-*d*-pilopylketone. An ether solution of the chloranhydride of *d*-pilopic acid was added to the cooled ether solution of diazomethane obtained from 10 cm³ of nitroso-methylurethane. The solution was left to stand in a cooling mixture overnight. The precipitated crystals of diazoketone were filtered off and recrystallized from benzene. Melting point 106—108°. Yield almost quantitative. Crystals slightly yellowish.

*d*-Homopilopic acid. 0.97 g of diazomethyl-*d*-pilopylketone were dissolved at 50° in 100 cm³ of water. This solution was added through a dropping funnel to a mixture of 1.03 g of hyposulphite and 0.68 g of silver oxide in 35 cm³ of water. On the addition of the first drops of the diazoketone solution, nitrogen was evolved. It ceased to evolve when all the solution had been added. The reaction mixture was acidulated with hydrochloric acid, filtrated, and evaporated *in vacuo* to a volume of 50 cm³. It was then treated with a solution of sodium bicarbonate, extracted from admixtures with ether, acidulated with hydrochloric acid, and evaporated dry. The dry residue was extracted with absolute ether. The ether distilled off. The residue weighed 0.78 g.

0.14795 g of substance: 0.30135 g $CO_2$; 0.0958 g of $H_2O$ $C_8H_{12}O_4$(172.1)

| | | |
|---|---|---|
| Calculated: | C 55.78; | H 7.03 |
| Found: | C 55.54; | H 7.25 |

Chlormethyl-*d*-homopilopylketone. *d*-homopilopic acid was converted into its chloranhydride and then through diazomethyl-*d*-homopilopylketone into chlormethyl-*d*-homopilopylketone in a manner identical with the one described in our paper on the synthesis of pilocarpine(5). The obtained chlormethyl-*d*-homopilopylketone of m. p. 88.5—89.2° was found to be identical with chlormethyl-*d*-homopilopylketone

prepared from natural *d*-homopilopic acid. A mixed sample showed no fall in melting point.

Laboratory for the Investigation and Synthesis
of Animal and Vegetable Products.
Academy of Sciences of the USSR. Moscow.

Received
20.X. 1935.

REFERENCES

[1] B., **66**, 1541—1545 (1933). [2] B. **68**, 200—208 (1935). [3] B., **68**, 202, 193—199 (1935). [4] B., **57**, 2072 (1924). [5] B., **66**, 1536 (1933).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

*BIOCHIMIE*

# LE ROSEAU *(PHRAGMITES COMMUNIS)* COMME SOURCE DE VITAMINE «C»

Par S. BALACHOVSKIJ

(*Présenté par A. Bach, de l'Académie, le 1. VII. 1935*)

Les feuilles du roseau vulgaire sont très riches en acide ascorbique. Les recherches de notre laboratoire (faites en commun avec le Dr. Moskalenko) ont démontré que la teneur en cette substance y atteint 0.2%.

L'extrait hidrique (sans adjonction d'acide) obtenu par décoction et concentré dans le vide a été administré à des cobayes soumis à un régime scorbutique. La quantité minima suffisante pour prévenir le scorbut pendant 90 jours correspondait à 0.5 mg (déterminé selon Tillmans) par jour (dosages biologiques exécutés par le Dr. Fétisenko).

Essayé en haute dose sur l'homme, cet extrait s'est trouvé être dénué de toute toxicité.

Avec le secours de L. Tkacenko nous avons essayé d'ensemencer nos extraits avec des souches de bacilles de la fermentation lactique. En effectuant cette expérience dans des conditions d'anaérobie stricte, on observe une augmentation considérable du pouvoir réducteur de l'extrait. Vis-à-vis du réactif de Tillmans on pourrait s'expliquer ce fait en supposant que les bactéries enlèvent l'oxygène aux produits d'oxydation de l'acide ascorbique. Cette augmentation peut atteindre le double et même quelquefois davantage.

Comme le même phénomène s'observe en répétant l'expérience avec le petit lait, nous croyons qu'il pourrait être utilisé avec profit dans l'industrie alimentaire.

Institut de médecine (chaire de biochimie).
Rostov-Don.

Manuscrit reçu
le 1. VII. 1935.

**Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS**
**1935. Volume III (VIII), № 6 (66)**

*BIOCHEMISTRY*

# ACID AUTOCLAVING OF BLOOD ALBUMIN AT 220°

**By V. S. SADIKOV and E. V. LINDQUIST-RYSAKOVA**

*(Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 17. IV. 1935)*

In our preceding papers it has been established that acid autoclaving of blood albumin with 4 p. c. $H_2SO_4$ during 10 minutes at 220° results in a greater yield of cyclopeptides than the same at 180°. At 220° the whole protein passes into solution and no solid residual phase is to be observed. On cooling the autoclavolysate, however, a crystalline precipitate separates, which we called spontaneously separating fraction of cyclopeptides; it contains crystalline cyclopeptides and amorphous substances of cyclopeptide type. 6 kg of blood albumin were subjected to the above treatment according to the formula $A_{10}^{220} + b_{180}^{220}$; 54 g of the spontaneously separating fraction was obtained. The latter served as the object of the investigation dealt with in the present paper. The wet fraction is a solid amorphous mass of gray colour and does not contain any resinous inclusions; it was washed with cold ether and 20 times recrystallized from hot ethyl alcohol. A fraction of a completely pure substance to the amount of 3.4 g was isolated. It crystallizes in fine needles up to 3—4 mm long. Soluble in chloroform, ice-cold acetic acid, and alcohol: very little soluble in ether. In boiling ethyl alcohol 4.2 g dissolve in 100 cm³. The substance is optically inactive. Its melting point is 275—276°; at 230° it begins to sublime and at 250° it begins to decompose.

A cryoscopic determination of the molecular weight showed the latter to be equal to 208.78 and 209.89.

An elementary analysis yielded the following results: C = 62.14 p. c.; H = 9.14 p. c.; N = 13.46 p. c., which accords with the formula $C_{11}H_{20}N_2O_2$.

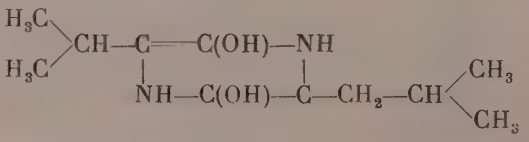
A solution of this substance in ice-cold acetic acid did not react with potassium nitrite, i. e. the substance does not contain α-amino-groups. After boiling with 25 p. c. HCl during 36 hours the substance spilt, α-amino-groups being formed; the determination of van Slyke's nitrogen gave 13.62 p. c., which coincides with the total nitrogen content.

Hence, one can draw the conclusion that $C_{11}H_{20}N_2O_2$ is a ciyclopeptide.

A closer investigation showed that this cyclopeptide contains no tyrosine and tryptophane; also no diamino-acids precipitable by phosphotungstic acid (arginine, histidine, lysine), no dicarbon amino-acids (asparginic and glutaminic), and no cystine and methionine.

In order to determine the amino-acyle composition, 0.5 g of the cyclopeptide were hydrolysed with 25 p. c. HCl during 36 hours. The HCl

was removed from the nearly colourless hydrolysate by evaporation *in vacuo*, and the hydrolysate was precipitated with $Ag_2O$. The solution was treated with $H_2S$ for removing the silver, and then heated with 0.3 g of $CuCO_3$ for converting the free amino-acids into copper salts. The copper salts were separated by cold water into 2 fractions; one of them was easily soluble in cold water, the other scarcely soluble in hot water. A quantitative determination of the total nitrogen, amino-nitrogen, and copper showed that the copper salt scarcely soluble in water was a salt of leucine. Part of the copper salts easily soluble in cold water was evaporated, dried at 100°, treated with absolute acetone, and boiled with methyl alcohol, whereupon they passed completely into the alcohol solution. Copper salts of proline, isovaline, isoleucine, and phenylalanine might be expected to be present in the solution. The total nitrogen and copper content, as well as the complete coincidence of the amino-nitrogen with the total nitrogen, showed the substance under investigation to be an isovaline. Thus, the cyclopeptide in question is a cyclo-leucyle-isovaline. The cyclo-leucine-isovaline is deprived of optical activity and consequently of asymmetric carbon and has the following tautomeric structure:



The same compound was discovered among the alcoholic autoclave splitting products of blood albumin. Cyclopeptides of identical structure may be isolated from the same protein under conditions of both hydrolytic and alcoholic autoclave splitting.

Protein Institute of Food Industry
Leningrad.

Received
17. IV. 1935.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

*PLANT PHYSIOLOGY*

# AN INSTRUMENT FOR THE DETERMINATION OF HUMIDITY IN AN AIR CURRENT DURING PHYSIOLOGICAL RESEARCH

By L. M. DOROCHOV

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 26. VII. 1935*)

When investigating the energy of photosynthesis and respiration of green vegetation in an air current, the leaf being experimented on is put in a special chamber. From the data obtained, conclusions are drawn as to the energy and course of the physiological processes of plants in their natural surroundings. Hence, arises the inevitable necessity of exact measurement of the factors of the environment in the chamber containing the leaf, for on the degree of correspondence of the latter to the natural conditions of growth depends the correctness of the invesitagator's reasoning and deductions.

To the number of factors that are subject to qualitative and quantitative measurements in the chamber during investigation of the assimilation and respiration of plants it is necessary to refer light, $CO_2$ content, temperature, and humidity of the air. The determination of the latter in a chamber of small capacity is one of the difficulties of the work, because the insrtuments available to climatologists—psychrometers of Assman and August—are not applicable to this purpose.

In the process of my work of investigating the energy of photosynthesis and respiration of vegetables, the problem rose of designing a simple apparatus which would permit a determination of the curve of humidity in the chamber containing the leaf and a comparison with humidity outside the chamber.

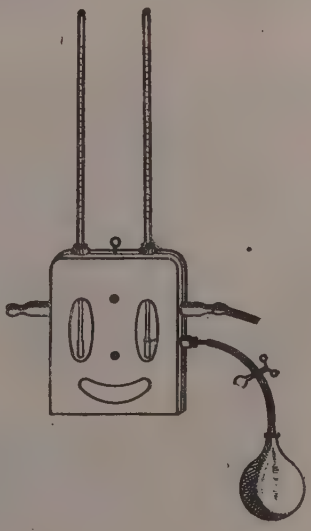


Fig. 1.

A drawing of the apparatus constructed is shown in Fig. 1. Into a glass U-tube (*a*), having a diameter of 1.5 cm, two thermometers graded to 50°C and with divisions of 0.2° C are set through rubber stoppers. One of them (*b*) has a dry bulb; the other (*c*) has a wet bulb covered with one or two layers of thin, washed, batiste. Through the stopper in nozzle *Д* passes a capillary tube, which is united with a rubber bag (*d*). Between the capil-

lary tube and the rubber bag is placed a Moore's clamp. The rubber bag is three-fourths filled with distilled water. On opening the clamp, 2 or 3 drops of water are expressed out of the bag and pass through the end of the capillary tube on to the batiste-covered bulb of thermometer *C*. After moistening the batiste, the water is sucked back into the reservoir *d*, which prevents the possibility of introducing any excess humidity into the right arm of the U-tube. The capillary tube is fixed at such a distance from the bulb that the drops expressed may just reach the batiste. In case a drop of water should fall into tube *a*, the latter is dried by means of filter paper introduced through one of its upper ends. Nozzle *e* is connected with the chamber in which the leaf is inclosed by a section of rubber tubing of 5 to 8 cm; nozzle *k*, with either an aspirator or with some form of water jet pump. In determinations of the assimilation and respiration of plants, the apparatus is connected in a general system of tubes leading from the chamber with the leaf through an absorber with barite to the aspirator, thus no complications are introduced into the usually employed apparatus. For greater convenience, as also for isolating the mercury bulbs from the sun's rays, the apparatus is inclosed in a wooden case having three oblong openings opposite the reservoirs with the mercury and the lower part of the U-tube. The openings in the case provide for checking up on the correctness of the position of the thermometers in the tube and on moistening the batiste. When there is strong solar radiation, in order to prevent heating, strips of freely hanging white paper are attached to the upper part of the box.

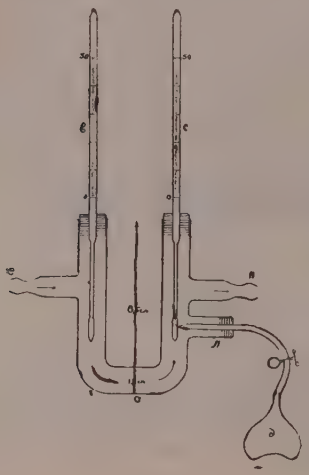


Fig. 2.

A general view of the contrivance is shown in Fig. 2. On the basis of the readings of the dry-bulb and wet-bulb thermometers, a calculation of the relative and absolute humidity of the air is made according to the psychrometric tables for the August psychrometer. The readings of my apparatus were compared with those of an aspiratory psychrometer of Assman. The apparatus was tested for air suction velocities of 40, 24, and 10 litres per hour.

The results are shown in Table 1.

Table 1

| Velocity of the movement of the air in the tube of the apparatus | | Average percentage of humidity of the air in 40 determinations | | Average excess reading in our apparatus; in percentages |
|---|---|---|---|---|
| In litres per hour | In metres per second | Psychrometer of Assman | Our own apparatus | |
| 40 | 0.063 | 45.7 | 45.9 | + 0.2 |
| 24 | 0.038 | 47.1 | 47.5 | + 0.4 |
| 10 | 0.016 | 46.6 | 51.0 | + 4.4 |

It follows as a result of these tests that for velocities of air movement of from 24 litres per hour and upwards, which are usually employed in investigations of the assimilation and respiration of plants (method of de-

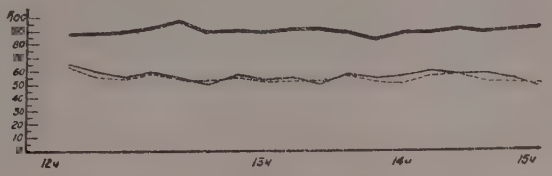



Fig. 3. Relative humidities of the air outside and inside the chamber containing a lettuce leaf during determination of assimilation (Nov. 20, 1934).
..... Outside the chamber according to the reading of Assman psychrometer.
——— Outside the chamber according to the reading of our own apparatus.
——— Inside the chamber with the leaf: readings of our own apparatus.

termination in a current of air), the apparatus described gives sufficiently accurate readings.

During the summer of 1934, the apparatus was used by me in investigating the assimilation of tomatoes and lettuce. In Fig. 3 and Fig 4 are shown

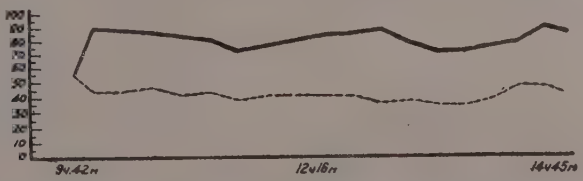



Fig. 4. Relative humidities of the air outside and inside the chamber containing a tomato leaf during the determination of assimilation (Sept. 5, 1934).
..... Outside the chamber.
——— Inside the chamber.

graphic representations of the change of relative humidity during the period of the experiment both for the Zhemchuzhnikov chamber containing the leaf and for the air outside the chamber. The data of other experiments are shown in Table 2.

Table 2

| Plants | Relative humidity of the air in percentages | | Temperature inside the chamber | Remarks |
|---|---|---|---|---|
| | Outside the chamber | Inside the chamber | | |
| Cucumbers | 59 | 98 | 30—32.5 | Sunny |
| Orach | 69 | 78 | 22—27 | » |
| Plantain | 58 | 82 | 22—27.2 | Changeable |
| *Rumex confertum* | 58 | 91 | 22—27 | » |
| Lettuce | 57 | 92 | 24—27 | Sunny |
| Tomato | 46 | 82 | 24—34 | » |
| Spinach | 91 | 97 | 15—15.2 | Rainy |

From the data cited, it is evident that the relative humidity of the air in the chamber containing the leaf is in the majority of observations considerably (from 24 to 36 per cent) higher than the humidity outside the chamber. The experiment with the spinach in rainy weather was an exception, which is explained by the high humidity of the surrounding air and by a comparatively low temperature.

The increased humidity of the air in the chamber cannot but influence the degree of opening of the stomata and, consequently, the gas exchange within the enclosed leaf.

On the basis of what has been set forth, it seems to me that the apparatus described will prove useful to the physiologist in his experimental work with plants.

Laboratory of Plant Physiology,
All-Union Institute of Vegetable Economy.
Moscow.

Received
26. VII. 1935.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

*ZOOLOGIE*

# ÜBER DIE FORMEN DER GATTUNG *BUDYTES*

Von A. J. IVANOV

(*Vorgelegt von S. A. Zernov, Mitglied der Akademie, d. 10. V. 1935*)

Die Systematik der gelben Bachstelzen hat in der letzten Zeit ziemlich viel Beachtung gefunden. Im Jahr 1925 veröffentlichte Domaniewski eine Arbeit, die einer Übersicht der zur Gattung *Budytes* gehörenden Formen gewidmet ist (1). Im selben Jahr erschien eine Arbeit Sushkin's (2), in welcher, unter anderem, die Formen von *Budytes flava* und *B. citreola* behandelt werden. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Arbeit Domaniewski's, die sich vorwiegend auf Angaben der russischen ornithologischen Literatur und nicht auf Museumsmaterial stützt, eine Reihe von Fragen ganz falsch beleuchtet. Die Arbeit Sushkin's wurde in den Jahren 1923—1924 beendet; die in den nachfolgenden Jahren stark angewachsene Sammlung des Zoologischen Instituts der Akademie der Wissenschaften verlangt eine Änderung unserer Vorstellungen über die taxonomische Bedeutung und geographische Verbreitung einer Reihe von Formen. Zudem wird *Budytes lutea* von Sushkin fast gar nicht behandelt.

Diese Umstände bewogen mich, eine Revision dieser so schwierigen Bachstelzengattung vorzunehmen.

Nachfolgende Bemerkungen bezwecken keineswegs eine monographische Beschreibung der gelben Bachstelzenformen, sondern blos einige Korrektionen unserer Vorstellungen über die Systematik und geographische Verbreitung der Formen der Gattung *Budytes*. Den Bemerkungen liegt das Studium der reichhaltigen Sammlung des Zoologischen Instituts der Akademie der Wissenschaften und der Sammlung des verstorbenen Akademikers P. Sushkin zugrunde.

Der nachfolgende Teil der Bemerkungen betrifft einstweilen nur die Formen von *Budytes lutea*.

## BUDYTES LUTEA (Gm.)

Vor allen Dingen muss betont werden, dass ich mich keineswegs mit denjenigen Ornithologen einverstanden erklären kann, die rein mechanisch und ohne jede Begründung *B. flava* und *B. lutea* zusammenziehen. Gegen die Richtigkeit einer solchen Zusammenziehung sprechen sowohl die scharfen Färbungsdifferenzen, als auch die sich gegenseitig deckenden Verbreitungsareale beider Formen.

Ferner musste ich nach einem sorgfältigen Studium des ganzen mir zur Verfügung stehenden Materials zum Resultat gelangen, dass in den Formenkreis von *B. lutea* auch *B. taivana* gestellt werden muss, und dass wir keinen grossen Fehler begehen, wenn wir *B. taivana* als Unterart von *B. lutea* ansehen, und nicht von *B. flava*, wie manche Ornithologen das tun.

Das Gedanke, dass *B. lutea* und *B. taivana* verwandt sind, ist durchaus nicht neu. Zarudnyj schrieb schon 1891 in einer von seinen Arbeiten (3) darüber. Auch Sushkin hat sich darüber geäussert. Gegenwärtig erlaube ich

mir die Schlussfolgerung, dass wir hier blos mit Unterarten einer Art zu tun haben, und zwar einer uralten Art, die sich gegenwärtig in Gestalt von drei selbstständigen, von einander isolierten Relikten erhalten hat: *B. lutea lutea* (Gm.), *B. l. rayi* (Bp.) und *B. l. taivana* Swinhoe. Allerdings steht *B. l. taivana* gleichsam gesondert von den anderen Unterarten da, aber bei einer aufmerksamen Untersuchung aller Farbenkleider von *B. lutea lutea*, gelangt man notwendigerweise zum Resultat, dass alle drei Formen ein und derselben Art angehören.

Indem ich zur Übersicht der Unterarten übergehe, muss ich bemerken, dass ich die sehr gut erforschte *B. l. rayi* ganz beiseite lasse und im nachstehenden nur *B. l. lutea* und *B. l. taivana* behandele.

### Budytes lutea lutea Gm. (=campestris Pall.)

Die Mehrzahl der Autoren erwähnen bei der Beschreibung der gelbstirnigen Bachstelze nichts über die gut ausgeprägten Altersveränderungen der Färbung, die beim ♂♂ besonders bemerkbar sind. Dabei hat dieser Umstand eine wesentliche Bedeutung, auf die hier eingegangen werden muss. Soweit nach dem mir vorliegenden Material geurteilt werden kann, sind die ♂♂ im ersten Hochzeitskleide sowohl *B. l. rayi* als auch *B. l. taivana* in der Färbung sehr ähnlich. Bei einem Vergleich mit der ersten der erwähnten Formen bemerkt man, dass *Budytes lutea lutea* bedeutend lebhafter gefärbt ist: die Oberseite saftig olivgrün, die Unterseite gesättigt gelb. In diesem Federkleid treten bei *B. l. lutea* die gelben Brauenstreifen sehr scharf auf dem dunklen Grund der Kopfoberseite und der dunklen Deckfedern des Ohres hervor. Zügel und Deckfedern des Ohres zeigen dieselbe olivgrüne Farbe wie der Rücken. Auf der Stirn sind bei Individuen im ersten Frühjahrskleide keine Anzeichen der gelben Färbung wahrnehmbar. Die Ähnlichkeit zwischen *B. l. lutea* und *B. l. taivana* ist in diesem Federkleide so gross, dass Domaniewski (ibid., p. 114) einen Irrtum beging, indem er durchziehende *B. lutea lutea* aus Transkaukasien (Schach-Agatsch an der Kura-Mündung) für eine neue westliche Form von *B. taivana* hielt, die sich von der typischen *B. taivana* durch hellere Färbung und kürzere Hinterkralle unterscheide. Es war sehr leicht bei einer Durchsicht des Materials aus der gleichen Gegend, aus welcher auch Domaniewski Material hatte, sich von diesem Irrtum zu überzeugen. Das von dem Autor angeführte Merkmal—die kürzere Hinterkralle—ist überhaupt kein diagnostisches Merkmal und fällt hier nicht ins Gewicht.

Bei den nachfolgenden Perioden der Mauser wird die olivgrüne Färbung der Kopfoberseite allmählich durch gelbe ersetzt. Dasselbe geschieht mit der Färbung der Ohrdeckfedern und des Zügels. Nur bei sehr alten, verhältnismässig selten vorkommenden Männchen wird die ganze Kopfoberseite, die Ohrdeckfedern und Zügel vollständig gelb. Die olivgrüne Farbe bleibt blos als unbedeutender Anflug auf dem Nacken erhalten. Die gelben Brauenstreifen treten bei alten ♂♂ auf dem gelben Grund der Kopfoberseite und der Ohrdeckfedern schon gar nicht mehr hervor. Die grosse Ähnlichkeit von *B. l. rayi* und *B. l. taivana* mit jungen *B. l. lutea* gibt uns bei der Existenz bedeutender Altersveränderungen nur bei letzterer Form das Recht, anzunehmen, dass *B. l. lutea* eine mehr progressive Form ist, als *B. l. rayi* und *B. l. taivana*. Dabei erscheint uns *B. l. rayi* als die älteste und am meisten konservative Form.

Das Verbreitungsgebiet von *B. lutea lutea* nimmt eine recht ausgedehnte Fläche ein und erstreckt sich von der Wolga im Westen bis zum Irtysch im Osten, und von Kazan im

Norden bis zum Caspischen Meer im Süden. Genauer kann das Verbreitungsgebiet der typischen Form von *B. lutea* folgendermassen präzisiert werden. Vom Wolgadelta, wo nistende gelbstirnige Bachstelzen von Chlebnikov und Vorobjev festgestellt worden sind, verläuft die westliche Grenze ihrer Verbreitung zwischen Atkarsk und Balaschov (Domaniewski), weiter geht sie ungefähr längs dem Tale der Sura (Artobolevskij, Ruzskij) nordwärts und biegt etwas vor der Sura-Mündung nach Osten, indem sie die Flüsse Wolga, Wjatka und Kama im Breitengrad von Kazan schneidet. Kazan wird von der gelbstirnigen Bachstelze nicht erreicht (Ruzskyj). Weiter östlich biegt die Verbreitungsgrenze von der Mündung des Flusses Belaja (Peršakov, Pleske) offenbar steil nach Süden, den waldigen Taiga-Teil des Uralgebirges umbiegend. Wie die Grenze den Ural schneidet und weiter ostwärts verläuft, ist mir nicht bekannt, da ich nicht über genügend ausführliche Angaben verfüge. Bei Ufa ist diese Bachstelze, nach Sushkin's Angaben und nach meinen eigenen Beobachtungen, sehr gemein. Südöstlich von Ufa ist sie am Flusse Sakmara und am Oberlauf des Flusses Orj festgestellt (Zarudnyj, Sushkin).

Die Nordgrenze ihrer Verbreitung in Westsibirien ist sehr wenig bekannt. Ruzskij gibt die Form für den südlichen Teil des ehem. Gouvernements Tobolsk an. Der äusserste nordöstliche Ort ihres Vorkommens in Sibirien liegt am See Tshany (Lavrov). Die Angaben über das Vorkommen am Irtysch oberhalb Pavlodar, bei dem Dorf Georgiewskoe (80 km SW von Ustj-Kamenogorsk) und bei Zaisansk (Poljakov), deuten die Ostgrenze der Verbreitung an.

Die Südgrenze wird durch Funde im Wolgadelta, im Delta des Uralflusses, bei Gurjev bestimmt (mir ist aus Gurjev ein Stück mit nicht ausgewachsenen Schwingen bekannt,

Ferner sind Angaben über brütende gelbstirnige Bachstelzen für die Steppe zwischen der Emba und den Mugodzharen, dem Oberlauf des Irgiz und dem See Tengiz vorhanden. Weiter ostwärts lässt sich die Grenze nicht verfolgen. Südlich dieser Zone sind uns nur einzelne Funde bekannt (Kazalinsk, Borochudzir). Eine kleine, offenbar isolierte Kolonie wurde von Zarudnyj am südöstlichen Ufer des Kaspischen Meeres (Aschur-Ade, Gjazj) entdeckt.

Dem oben gesagten ist hinzuzufügen, dass die nördliche Verbreitungsgrenze von *B. lutea lutea* im Wolgagebiet sich offenbar allmählich nach Norden verschiebt. Jedenfalls führt ein Vergleich der Angaben Bogdanov's und Eversmanns mit den Angaben in späteren ornithologischen Arbeiten zu diesem Schlusse. Domaniewski (ibid., p. 109) behandelt diese Frage ausführlich, so dass ich nicht darauf einzugehen brauche.

Auf dem Zuge ist die gelbstirnige Bachstelze zahlreich an der Westküste des Kaspischen Meeres (im Gebiet von Baku und Lenkoran) anzutreffen. Das hat manche Autoren (Domaniewski, ibid., p. 110) zur Annahme veranlasst, dass sie dort brüte. Es handelt sich hier um einen offensichtlichen Irrtum, da alle mir aus der Sammlung des Zoologischen Instituts und aus Literaturangaben bekannten Exemplare im Frühjahr oder Herbst erbeutet sind. Brütende Exemplare dagegen fehlen vollständig. Die Angaben Satunin's und Radde's erlauben es, das Brüten der Vögel in diesen Gegenden in Abrede zu stellen. In den zentralen Teilen des Kaukasus und in Transkaukasien ist *B. lutea* auf dem Zuge sehr selten anzutreffen. Östlich vom Kaspischen Meer ist sie als Zugvogel in Ustj-Urt, Kizil-Kum, bei Taschkent und in Persien (Meschched) angetroffen worden.

Im ganzen habe ich 100 Sammlungsexemplare dieser Form durhgesehen.

### **Budytes lutea taivana** Swinhoe

Die in der Literatur vorhandenen Angaben über die taxonomische Stellung und geographische Verbreitung dieser Art entsprechen in den meisten Fällen sehr wenig den tatsächlichen Verhältnissen. Vor allem erscheint mir die Vereinigung von *B. taivana* mit *B. flava* als gewaltsam, da diese Formen durch keinerlei Übergänge mit einander verbunden sind, abgesehen von einem oder zwei mir bekannten Bastarden zwischen *B. taivana* und *B. flava*. Jedenfalls konnte ich unter dem reichen Material des Zoologischen Instituts (hauptsächlich aus dem Nistgebiet) keine Exemplare finden, die an Übergangsstücke zwischen diesen Formen erinnerten.

Die Frage, ob diese beiden Formen zusammen vorkommen oder sich gegenseitig ausschliessen, ist mir noch nicht ganz klar. Nach einigen Angaben ist das gemeinsame Nisten dieser Formen auf Sachalin und an der Ochotischen Küste möglich. In Zentraljakutien habe ich nur *B. l. taivana* brütend angetroffen. Wenn es sich auch erweisen sollte, dass diese Formen sich gegenseitig ausschliessen, so könnte das, meiner Ansicht nach, jedenfalls

noch nicht als entscheidendes Argument zugunsten der Vereinigung beider Formen angesehen werden.

Beim Vergleich von Exemplaren von Sachalin und den Schantar-Inseln mit Exemplaren aus Jakutien konnte es meiner Beachtung nicht entgehen, dass die Vögel von Sachalin und den Schantaren bedeutend lebhafter gefärbt sind, als jakutische. Die Färbung der Körperoberseite bei Exemplaren von Sachalin nähert sich olive-citrine (Ridgway, XVI); die Unterseite ist wax-yellow gefärbt. Die jakutischen Stücke sind oberseits viel dunkler gefärbt; die Olivenfarbe der Oberseite zeigt eine bedeutende Beimischung von Schwarz und nähert sich dark-olive (Ridgway XL); die gelbe Farbe der Unterseite ist sehr blass. Möglicherweise haben wir es hier blos mit Saisonveränderungen der Färbung zu tun, da sämtliche von mir untersuchte Vögel von Sachalin im Mai erbeutet sind, die jakutischen dagegen im Juni—Juli; diese haben daher ein viel abgenutzteres Gefieder. Auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass wir zwei besondere Unterarten vor uns haben. Jedenfalls sehe ich bis auf weitere Materialanhäufung von endgültigen Folgerungen in dieser Beziehung ab.

Ich erwähnte oben Bastarde zwischen *B. flava* und *B. l. taivana*. Bedeutendes Interesse bietet in dieser Hinsicht ein am 10. VI. 1927 bei Jakutsk von B. V. Nikiforov erbeutetes Exemplar (Sammlung des Zoologischen Instituts). Das Grau der Kopfoberseite nimmt fast die Hälfte des ganzes Kopfes ein. Die graue Farbe entspricht derjenigen bei *B. flava angarensis* Sushk. Die Augenbrauen sind gelb, aber mit merklicher Beimischung einzelner weisser Federn. Eine starke Beimischung von Weiss findet sich auch am Kinn. Nebenbei sei bemerkt, dass im III Bande der neuen Auflage des Naumann (Tabelle 15) eine Bachstelze abgebildet ist, die offenbar einen Bastard zwischen *B. lutea lutea* und *B. l. flava* darstellt, in keinem Falle aber *B. taivana*. Unter 52 von mir untersuchten *B. lutea taivana* habe ich kein dem abgebildeten ähnliches Stück gesehen. Dagegen kommen, nach Zarudnyj, Bastarde zwischen *B. flava* und *B. lutea* nicht so selten vor. Zudem ist das Vorkommen von *B. taivana* am Issyk-kul (Fundort des abgebildeten Exemplars) höchst zweifelhaft, durchziehende *B. lutea lutea* dagegen kommen am Issyk-kul wahrscheinlich vor.

Was die geographische Verbreitung von *B. l. taivana* anbetrifft, so muss gesagt werden, dass alle Angaben über ihr Vorkommen am Baikal, am Oberlauf der Lena und am Amur (ausser dessen Unterlauf) in keiner Weise den Tatsachen entsprechen.

Das Verbreitungsgebiet dieser Bachstelze wird durch folgende Angaben bestimmt: Fluss Lena bis zum 63° n. Br., Oberlauf der Flüsse Jana und Indigirka, Tauische Bucht am Ochotischen Meer, Ajan, Schantar-Inseln, Sachalin, Unterlauf des Amur und Oberlauf der Zeja. Aus dem südwestlichen Teil Jakutiens (Stromgebiet des Wiljuj), wo die Form offenbar brütet, fehlen uns Angaben. Die Angabe über das Vorkommen von *B. l. taivana* als Brutvogel auf den Kurilen bedarf der Bestätigung, da wir über keinerlei Angaben verfügen, abgesehen von der vereinzelt dastehenden Angabe Siebom's. Auch von der Insel Jesso ist *B. l. taivana* nicht bekannt.

Als Durchzügler, oder überwinternd ist die Form in China (selten), Riu-Kiu, Formosa, Hainan, Malacca und den Sunda-Inseln festgestellt. Aus Südsibirien ist sie als Durchzügler vom Fluss Argunj, See Chanka und aus Sidemi bekannt.

Im ganzen wurden von mir 52 Exemplare untersucht.

Eingegangen
d. 10. V. 1935.

Zoologisches Institut.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Leningrad

ZITIERTE LITERATUR

[1] I. Domaniewski, Annal. Zoolog. Mus. Polon. Histor. Naturalis. t. IV. Warszawa (1925).

[2] P. Sushkin, Proc. Boston Soc. of Natur. Hist., vol. 38, № 1, Boston (1925).

[3] Н. Зарудный, О гибридах между *Budytes flava* и *B. campestris*.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

# A NEW FORM OF THE WILLOW-WREN FROM NORTH-EASTERN SIBERIA: *PHYLLOSCOPUS TROCHILUS EXPRESSUS* SUBSP. N.

By L. A. PORTENKO

(*Communicated by S. A. Zernov, Member of the Academy, 19. VI. 1935*)

In my investigations of the fauna of the Anadyrland during the expedition of the Arctic Institute of 1931—1932 I first met with the willow-wren breeding here, thus extending the distribution of this species from Jakutia further eastwards to the lower course of the r. Anadyr. It is most interesting that this bird, having a distribution from West Europe eastwards along the northern belt of the Palearctic, migrates almost directly westwards from the eastern limits of its breeding area avoiding south-east Siberia. And then by way of the Caucasus and Mesopotamia, and partly of the southern regions of Europe it reaches its winter habitat in Africa. The willow-wren exhibits in this respect a certain analogy by contrast with another species of warblers (*Phylloscopus borealis*), which migrates from Scandinavia directly eastward and then turns in south-eastern Siberia sharply to the south to its winter habitat in south-eastern Asia. These two seemingly absurd examples confirm the fact of two related species, which have colonized our North from opposite sides migrating (each one in an opposite direction) to their initial centre of distribution.

This fact presents considerable inconvenience for systematics as the differences in colour forming the principal basis for distinguishing subspecies are best seen in autumn specimens. Siberien specimens of P h y l l o s c o p u s t r o c h i l u s are also to be met with in Europe in autumn, but it is impossible to definitely establish their native land. I have however noticed that to the east of the Yenisei there never occur any examples with that yellowish hue in the colour of their plumage, which characterizes specimens from the southern regions of eastern Europe. This is the best confirmation that the greyish-brown willow-wrens of eastern Siberia form a separate geographical race.

As the last revision by Salmonsen («Die geographische Variation des *Phylloscopus trochilus* (L.)». Journ. für Orn. 1928, S. 454—461) is unsatisfactory for the greater part of the Palearctic to the East of western Europe. I have undertaken a revision of the subspecies of *Phylloscopus trochilus*

on the material of the Zoological Institute of the Academy of Sciences of the USSR, of the collection of P. P. Sushkin, of my personal collection, and of certain others. During this work the existence of a new subspecies in north-eastern Siberia was established. Further I give its description as compared with already known subspecies.

When comparing specimens and series it is not only necessary to pay attention to the degree of abrasion of the plumage (and therefore to compare separately spring, summer and autumn specimens respectively), but also to the age of the museum-specimens, for even in a collection of such good preservation, as that of P. P. Sushkin, there may be observed a yellowing of the colour of specimens only 20—30 years old.

The geographical forms of the willow-wren can be divided into two groups: 1) the northern group of a general greyish hue, with two subspecies *acredula* and *expressus*, and 2) the southern, of a greenish-yellow hue, with its subspecies *trochilus*, *fitis* and *eversmanni*.

1) Acredula (L.). I examined a small series: 4 May specimens from Upsala and 4 June specimens from Norway (Hatfjelddal, 65 $^1/_2$ north. lat.), and not a single one in fresh autumn plumage. The Swedish ones distinctly differ from the British *trochilus* as being more greyish-green. The Norwegian ones are nearer in colour to the Kola specimens. I also had no fresh autumn specimens from the north of the European part of the USSR. I therefore do not venture to give a final determination to the whole series of 23 spring and summer specimens from the Kola peninsula and to the similar ones collected by me in 1928 during the North Ural expedition. If the future would confirm them to be a subspecies, differing from *acredula*, then the name of *septentrionalis* Brehm (Vogelfang, 1855, S. 332) would be most suitable. Two specimens in breeding plumage from the Kola peninsula resemble in colour fresh autumn specimens from eastern Siberia, but are nevertheless lighter in colour than the corresponding east-Siberian ones. North European forms are met during migration on the same longitude to the south.

2) *Expressus* subsp. nova. Diagnosis: subspeciei *acredulae* similis, sed ab ea et ceteris colore magis puro fuscescentigrisco supra valde differt. In partibus borealibus Sibiriae orientalis habitat. Terra typica: regio Anadyrensis. Typus: ♂ mouth of the Tanyurer, Anadyrland, 21. VIII. 1931, coll. Portenko; cotypus: near village Baikit, Podkamennaya Tunguska, 8. IX. 1927, coll. Valdaiev.

It differs from *acredula* in spring plumage by a purer gray hue of the upperside of the body. The admixture of greenish is insignificant. The same difference but in a lesser degree is noticeable in the spring specimens. When comparing freshly collected series, my north-Ural ones and the Anadyr ones, the latter seem almost pure grey. In its fresh autumn plumage this is the most distinct subspecies. It markedly differs from *eversmanni* by the greyer and darker colour of its upperside.

34 specimens have been examined, where of 20 breeding ones from Tasovsk gulf, former Krasnoiarsk district, river Bolshaia Jnya in the former Minussinsk district, the upper course of the Lower Tunguska, Viliuj and Anadyrland. In addition some spring specimens from the neighbourhood of Tomsk (10. V. 1928) and from the Kolyma, autumn specimens from the areas indicated and also from Orenburg, the Caucasus and other localities, where this form undoubtedly occurs as birds-of-passage.

The specimen collected by Vosnesenski in the Bering sea, 28. VIII. 1843, is interesting. As breeding willow-wrens were unknown in our extreme North-East before my finds, Vosnesenski's specimen aroused doubts in Ridgway (Birds of N. and M. America, p. III, 1904, p. 697) and be referred it to synonyms of *Ph. borealis*. A similar case of occasional occurence may be mentioned of Lyakhov island. A completely exhausted willow-wren was killed 21. V. 1929 by the radiooperator Ivaniuk with a stick on the beach of this island, and is now in the Zoological Institute of the Academy of Sciences.

3) *Eversmanni* (Bp.). This name is referred by Bonaparte to Eversmann's description of «Sylvia icterina Vieill» in his «Addenda ad celeberrimi Pallasii Zoographiam Rosso-Asiaticam» [«Uchenie Sapiski» of the Kazan University, 1842, v. III, Kazan, 1843 (sic!) p. 14—15]. This description contains the characters of *Phylloscopus collybitus* (!): «a S. Trochilo differt pedibus fuscis», its song is transcribed by the syllables ten-tin-ten-tin etc., «qua de causa aucupes Casanenses avem dicunt T e n k o v k a et a S. Trochilo eam bene distingunt». Notwithstanding such a confusion, I retain the name *Eversmanni* for the willow-wren, as Eversmann's description contains an intimation of the wing formula: «secunda quintam subaequante», which as a rule corresponds to *Ph. trochilus*, and not to *Ph. collybitus*. Besides in the Zoological Institute there is a specimen of Eversmann's willow-wren with the label «F. icterina, Casan. 22. V. 1842»,*which clears this confusion. The *terra typica* is very distinct: «Habitat in provincia Casanensi et Orenburgensi boreali». The willow-wrens of these localities markedly differ from *expressus* ands belong to the subspecies inhabiting in USSR the area of distribution of *Phylloscopus trochilus* from Poland in the west to Omsk in the east. I have compared freshly collected autumn specimens of P. T. Butenko's recent work (standardized preparation and freshness of the material being the best conditions for the estimation of colour tints) from Dnieper regions and Podolia, and from the South Ural's, and I am fully convinced in the similarity of the colour of examples from localities near the western and eastern limits of distribution of this subspecies.

The subspecies *Eversmanni* differs from *expressus* in a brighter and lighter yellow-greenish colour of the upperside. Even series of summer examples in abrased plumage are correspondingly lighter in colour and more yellow. Over 200 examples have been examined, including breeding birds

from the former provinces of Leningrad, Grodno, Warsaw, Kiev (Radomisl district, for, as I have established, it does not breed in the southern part of that province), Tula, Voronez, Perm, from the South Ural's and from the neighbourhood of Tobolsk and Omsk (specimen collected 15. VIII. 1927). Birds-of-passage from the Ishim district of the former Tobolsk province, from the former Turgai and Transcaspian regions, then from the whole south of eastern Europe, and also from Lithuania.

4. Fitis (Bechst). Only 5 specimens examined: 4 April ones (Germany, Schlesien, Bodensee) and 1 autumn one (Renthendorf, from Chr. L. Brehm). As compared with spring *eversmanni* they differ in a deeper greenish-yellow tint, sooner resembling autumn *Eversmanni*. And their separation by Salmonsen into a subspecies is thus confirmed, although, it must be confessed, on small material.

5. *Trochilus* (L.). A British series of 13 spring willow-wrens and especially of 2 autumn ones are distinguished by a greener hue, and it is therefore necessary to also agree with this form, which was first mentioned by Zedlitz (Ornithol. Monatsber., 1924., S. 34—37) and then confirmed by Salomonsen.

Received
19. VI. 1935.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 6 (66)

*EXPERIMENTELLE ZOOLOGIE*

# DER EINFLUSS DES CHININS AUF DIE REALISIERUNG DER MORPHOGENETISCHEN WIRKUNG DES SCHILDDRÜSENHORMONS

Von R. J. BELKIN und A. A. WOITKEWITSCH

(*Vorgelegt von A. A. Richter, Mitglied der Akademie, d. 20. VII. 1935*)

In der Literatur finden wir Angaben die darauf hinweisen, dass eine Reihe von Stoffen hemmenden Einfluss auf den Verlauf der spezifischen, durch Thyreoidineinwirkung hervorgerufenen Reaktionen ausüben können z. B. Thymus—(Krženecky u. Podhradsky, 1926), Trockenblut (Giacomini, 1929) u. s. w.

Eine etwas besondere Stellung nehmen die Untersuchungen ein, die die kombinierte Einwirkung des Thyreoidins mit einem, in pharmakologischer Beziehung, solch aktiven Stoffe wie Chinin in biologischen Versuchen betreffen. Hardikar (1924) und später einer von uns (Belkin, 1934) stellten fest, dass die gleichzeitige Einwirkung des Chinins und Thyreoidins auf die Larven der Amphibien eine schwächere Metamorphose hervorruft, als die gleiche Dosis von Thyreoidin allein. Mehr noch, die kombinierte Einwirkung genannter Stoffe in bestimmten Dosen kann veranlassen, dass überhaupt keine Metamorphose der Axolotln hervorgerufen wird, während die Gabe von Thyreoidin allein, in derselben Menge, das Auftreten der morphogenetischen Reaktion bestimmt.

Zwecks Erweiterung dieser Beobachtungen und um Wege zur Aufklärung der Natur der Wirkung des Chinins im biologischen Experiment zu finden, wurde die vorliegende Arbeit unternommen. Eine solche Untersuchung ist ohne Zweifel auch für die Klinik von Bedeutung, da ja bei der Basedowschen Krankheit die pathologischen Erscheinungen, welche im Zusammenhang mit dem Überfluss von Thireoideahormon im Organismus stehen, durch die Einwirkung von Chinin in bedeutendem Grade beseitigt werden können (Kroszczynskij u. Modrakowski, 1925).

Als Versuchsmaterial wurden Tiere gewählt, bei denen im Prozesse des Lebenszyklus die Schilddrüse während längerer Zeit erhöht funktioniert. Zu solchen Tieren gehören in erster Reihe die Tauben, deren postembryonale Entwicklungsperiode durch äusserst intensives Wachstum und Differenzierung des Organismus (Kaufman, 1927) und gesteigerte Tätigkeit des Thyreoideaapparates (Woitkewitsch, 1934) charakterisiert wird. Analogisches Vorhalten zeigt auch die Schilddrüse bei Massenregeneration des Gefieders, welche durch Ausrupfen der vorhergehenden Generation hervorgerufen wird (Woitkewitsch, 1934). Die längste Zeit befindet sich die Schilddrüse im Zustand der Hyperfunktion während des natürlichen Mauserprozesses der Tauben.

Die Zweckmässigkeit der Benützung der Tauben während der natürlichen Mauser wird auch noch dadurch bestimmt, dass wir nicht nur die Möglichkeit hatten die Wirkungen des Chinins an den Veränderungen des funktionellen Zustandes des Thyreoideaapparates zu beobachten, sondern auch an dem Gesamtmetabolismus, was ohne Zweifel sich an der Intensität des morphogenetischen Prozesses widerspiegeln muss, als welchen wir den Federwechselprozess ansehen.

In unseren Versuchen waren die Vögel in drei Gruppen eingeteilt: die erste erhielt Chinin, die zweite Chinin und Thyreoidin, die dritte nur Thyreoidin. Wir setzten voraus, dass infolge der Wirkung des Chinins der Stoffwechsel bedeutend vermindert wird und die Schilddrüse vom Zustand der Hyperfunktion in den Ruhe-, resp. Normalzustand, übergeht. Folglich muss der Prozess der natürlichen Mauser gehemmt werden. Auf Grund solcher Erwägungen kann man zugeben, dass die stakre Mauser, die durch Einführung von Thyreoidin beschleunigt wird, bedeutend abgeschwächt wird in dem Fall, wenn wir gleichzeitig mit Thyreoidin auch Chinin einführen.

Der Versuch wurde an jungen Brieftauben, die in die erste Mauserphase eintraten, ausgeführt. Einen Monat später wurde der Versuch an einer neuen Gruppe Tauben wiederholt, deren Mauser schon bedeutend fortgeschritten war und deren Schilddrüsen sich demzufolge im Stadium der erhöhten Sekretion befanden. Im Ganzen wurden in den Versuchen 48 Tauben verwendet.

Die Vögel der einzelnen Serien erhielten täglich per os 50, 100 und 200 mg Doppelsalzsaueres Chinin und ebenso in Kombination—Chinin und Thyreoidin. Die Serien, die nur Thyreoidin (300 mg) erhielten, und die Kontrolltiere, die keinerlei Einwirkung ausgesetzt waren, erlaubten uns die entsprechende Vergleichung zu machen. Die Versuchszeit währte im Durchschnit 13 Tage. Am Anfang und am Ende des Versuches wurde das Grossgefieder gezählt um die Mauser einzuschätzen. Nach Beendigung des Versuches wurden die Schilddrüsen bei allen Vögeln exstirpiert um ihr hystologisches Bild und den funktionellen Zustand zu erforschen.

Die Bestimmung der biologischen Aktivität der Schilddrüse wurde mit speziellem biologischem Test ausgeführt. Es wurden Stückchen Schilddrüse im Gewichte von 1 mg in Kaulquappen implantiert. Die Intensität der metamorphotischen Veränderungen erlaubte vergleichende Schlüsse über die Menge der aktiven Stoffe in dem testierenden Thyreoideagewebe zu ziehen.

Wir erhielten folgende Resultate: die Schilddrüse der Kontrolltauben zeigt ein typisches Hyperfunktionsbild. Als charakteristisches Merkmal erscheinen die hohen Epithelien und die geringe Menge vakuolisierten Kolloids in den Follikeln. Bei der Implantierung solcher Schilddrüsen an Kaulquappen kann bei den letzteren eine verhältnismässig nur geringe Metamoprhosebeschleunigung beobachtet werden.

Bei chronischer Chinineinwirkung können wir eine starke Verminderung der Funktion der Schilddrüse feststellen und den Übergang zum normalen Zustand beobachten. Die Grösse der Follikeln wird etwas vermehrt. Die Epithelien werden merklich kleiner. Die Vakuolisierung des Kolloids, welcher sich mit Eosin gut färbt, verschwindet. Bei der Implantierung eines solchen Thyreoideagewebes in Kaulquappen können wir bedeutendere metamorphotische Veränderungen feststellen.

Die Einführung von überreichlichen Mengen Thyreoidin an Tauben hat eine scharfe Veränderung der Struktur der Schilddrüse zur Hyperfunktion zur Folge. In der Schilddrüse, die längere Zeit hindurch verstärkt funktionierte unter dem Einfluss von Thyreoidin, kommen starke Strukturände-

rungen zustande. Gleichzeitig mit dem Abplatten der Epithelien beobachten wir auch die Bildung vieler Follikeln kleinen Durchmessers, die mit eosinophilen Kolloid angefüllt sind. Man kann annehmen, dass bei längerer Einwirkung von Thyreoidin eine Zerstörung der kleinen Föllikeln und eine Bildung grosser Follikeln erfolgen würde, d. h. es entstünde eine Struktur, die für den hypofunktionellen Zustand charakteristisch ist. Das Vorhandensein einer grossen Menge Kolloidsubstanz bestimmt scharfe metamorphotische Erscheinungen bei der Testierung solcher Drüsen an Kaulquappen.

Die kombinierte Einwirkung des Chinins und Thyreoidins ruft Veränderungen in der Schilddrüse hervor, welche auf eine Art Summierung der Wirkungen hinweisen, die beiden Stoffen, hinsichtlich ihres Einflusses auf den Thyreoideaapparat, eigen sind. Die Strukturveränderungen im Thyreoideagewebe, durch die kombinierte Einwirkung des Chinins und Thyreoidins hervorgerufen, stellen ein Übergangsbild zwischen dem Zustand dar, welchen wir bei der getrennten Einführung dieser Stoffe beobachten. Dies bezieht sich sowohl auf die Grösse der Follikeln, als auch auf die Eigenschaften und die Menge des in ihnen befindlichen Kolloids. Die Implantierung solcher Stückchen Schilddrüse in Kaulquappen ruft intensive metamorphotische Veränderung der Froschlarven hervor.

Die erhaltenen Daten zeigen, dass Chinin und Thyreoidin die Funktion der Schilddrüse im Organismus senken. Bei der Einwirkung von Chinin geht die Drüse in den Zustand der «Norm» über. Thyreoidin ruft Hypofunktion der Schilddrüse hervor. Bei kombinierter Einwirkung werden diese Erscheinungen bedeutend verstärkt. Ähnlich den Veränderungen im Thyreoideaapparat, konnten wir auch Veränderungen im Stoffwechsel der Versuchsvögel feststellen, wodurch wir über die Intensität der verlaufenen Mauser urteilen konnten. Es ist bekannt, dass während des Gefiederwechsels bei den Vögeln der Eiweisswechsel scharf steigt (Ackerson, 1926). Bei der Einführung von Schilddrüsenstoffen in den Organismus der Vögel von aussen beobachten wir ähnliche Erscheinungen, die die intensive Mauser begleiten. Mit der gleichzeitigen Einführung von Thyreoidin und Chinin in die Vögel beabsichtigten wir die oxydative Aktivität des Thyreoidins und damit auch die Intensität des Gefiederwechsels zu verzögern. Nach der Einschätzung der Zahl des gewechseltn Grossgefieders in jeder Serie und nach der Durchschnittsberechnung pro Vogel bekamen wir folgendes Bild: bei den Tauben, die Chinin bekamen, wechselten während der Versuchsperiodeke ine Federn. Folglich war das Mittel gleich Null. Bei der Gabe von Thyreoidin war diese Grösse gleich 9.5. Bei kombinierter Einwirkung mit 100 mg Chinin und 300 mg Thyreoidin und auch mit 200 mg Chinin und 300 mg Thyreoidin wechselten entsprechend 2.7 und 1.7 Federn pro Vogel. Diese Angaben zeigen, dass wenn Thyreoidin sehr starke Mauser hervorruft, so vermindert sich bei gleichzeitiger Einführung von Thyreoidin und Chinin die Menge der während des Versuches gewechselten Federn sehr. Dabei muss unbedingt bemerkt werden, dass in der Serie, wo die Menge des eingeführten Chinins grösser war, sich auch die Depression der Mauser stärker ausdrückte. Unsere Voraussetzung, die sich auf die Daten über den antagonistischen Charakter der Wirkung zwischen Chinin und Thyreoidin in den Versuchen über die Umwandlung der Amphibienlarven gründete, fand ihre Bestätigung bei der Erforschung eines anderen morphogenetischen Prozesses, nämlich des Gefiederwechsels der Vögel.

Es entsteht die Frage: Wie lässt sich die Art des Synergismus in der Wirkung des Chinins und Thyreoidins bezüglich der Strukturveränderungen und biologischen Aktivität der Schilddrüse erklären, ebenso wie der Antago-

nismus, welcher sich durch den Einfluss dieser Stoffe auf den Mauserprozess bemerkbar macht. Der im Organismus des Vogels vor sich gehende erhöhte Eiweisswechsel (als Folge der natürlichen Mauser) und der damit in Verbindung stehende Wachstumsprozess sollten sich bei Einführung von grossen Dosen Chinin bedeutend senken. Im Zusammenhang damit muss sich auch der Bedarf des Organismus an Thyreoideahormon vermindern, dessen Rolle im Eiweisszerfallprozess genügend bekannt ist. Infolge der korrelativen Beziehungen des Organismus als Ganzes geht die Schilddrüse in den Zustand der «Norm» über. Wenn wir in den Organismus nicht Chinin sondern Thyreoidin einführen, wird der Eiweisswechsel noch in höherem Grade verstärkt, aber die überschüssige Menge an Thyreoideasubstanz im Blut, die von aussen eingeführt wurde, bestimmt, dass die eigene Schilddrüse die Kolloidevakuation einstellt, während der Ansammlungsprozess des letzteren in der Drüse fortdauert. Als Resultat beobachten wir ein typisches Hypofunktionsbild.

Chinin, das die Eigenschaft besitzt die Oxydationswirkung der Thyreoideasubstanz zu senken (das von der Drüse des Organismus ausgeschieden oder auch von aussen eingeführt wird), hat bestimmt auch dann seinen Einfluss, wenn es gleichzeitig mit Thyreoidin eingeführt wird. Dies findet seinen Ausdruck in der Verminderung des morphogenetischen Effektes (als welchen wir die Mauser ansehen) bei gleichzeitiger Fütterung von Chinin und Thyreoidin im Vergleich mit der Wirkung des Thyreoidins allein.

Institut für experimentelle Morphogenese.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Moskau.

Eingegangen
d. 20. VII. 1935.